

ORSAY
Série A.
N° d'ordre :

957

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

PAR

Robert ABOUAF



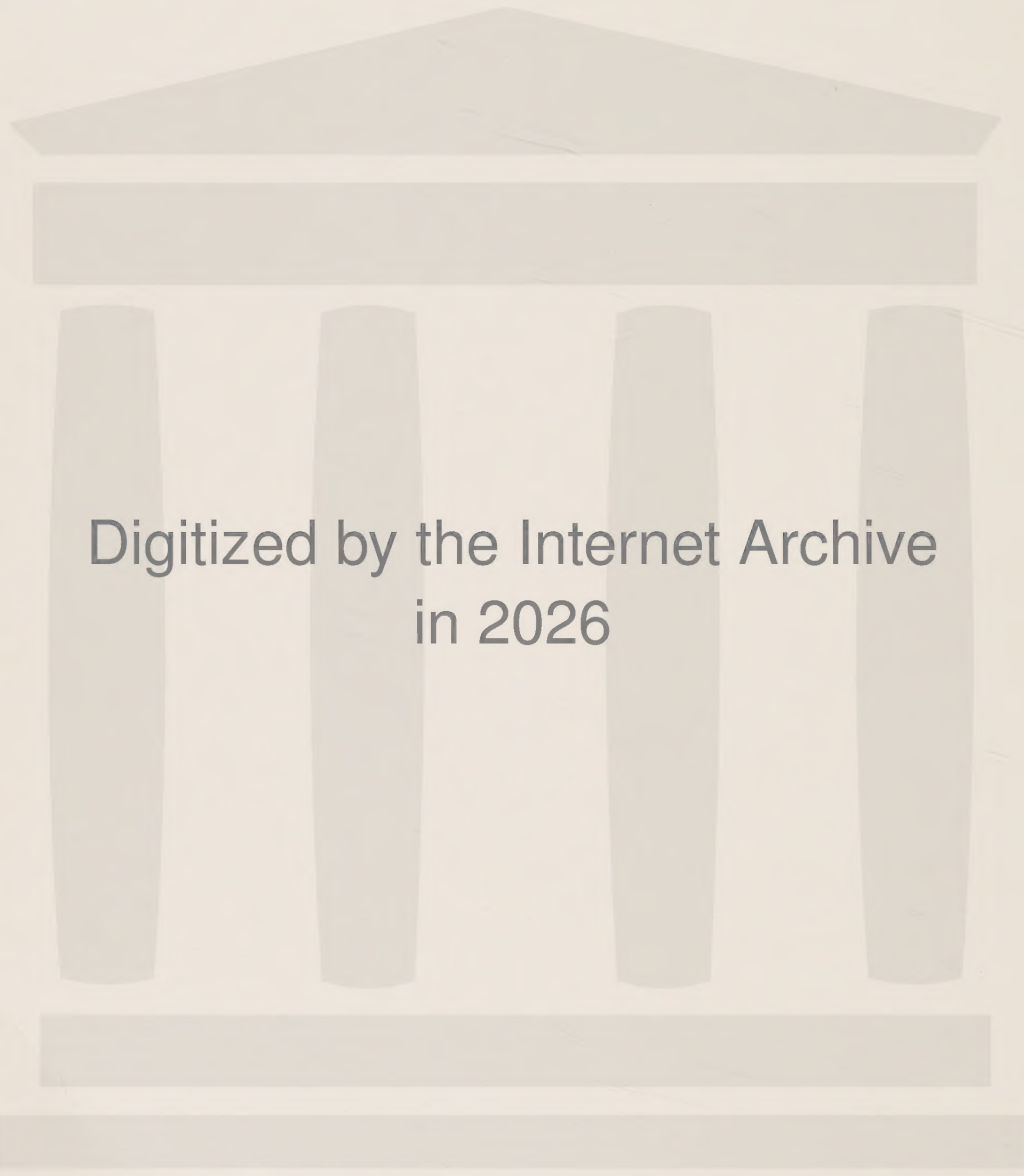
Sujet de la Thèse :

**Étude des mécanismes d'ionisation simple et multiple de
quelques vapeurs métalliques par impact électronique.**



SOUTENUE LE 24 MAI 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M.	M. MAGAT	PRESIDENT
M ^{me}	F. FAYARD	} EXAMINATEURS
MM.	M. BARAT	
	J. DURUP	
	P. JAEGLÉ	



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547106_0019

THÈSE

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITÉ DE PARIS-SUD

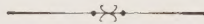
CENTRE D'ORSAY

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES

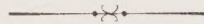
PAR

Robert ABOUAF



Sujet de la Thèse :

**Étude des mécanismes d'ionisation simple et multiple de
quelques vapeurs métalliques par impact électronique.**



SOUTENUE LE 24 MAI 1972 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

M.	M. MAGAT	PRÉSIDENT
M ^{me}	F. FAYARD	} EXAMINATEURS
MM.	M. BARAT	
	J. DURUP	
	P. JAEGLÉ	

THESE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE



LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

LE GÉNÉRAL DE LA FAMILLE

Une ravissante limace d'un
bleu de cobalt des plus purs,
rampait doucement sur un des
cailloux.....

Boris Vian

La première partie de cette étude a été entreprise au Laboratoire de Physico Chimie des Rayonnements à Orsay. Je remercie Monsieur le Professeur Magat de m'avoir accueilli dans son Laboratoire et d'avoir accepté de juger cette thèse et d'en présider le jury.

L'essentiel de ce travail a été réalisé dans ce même centre d'Orsay, au Laboratoire de Collisions Electroniques sous la direction de Madame Fayard professeur. A son école, parfois un peu rude, d'enthousiasme, d'intuition, de rigueur et d'obstination, j'ai appris à découvrir les différents aspects du travail de recherche tour à tour passionnant, banal, et décourageant. Je lui suis reconnaissant de l'aide qu'elle m'a toujours apportée, et de la confiance qu'elle m'a si souvent témoignée.

Je tiens à remercier tout particulièrement Roger Paineau, dont la contribution a été essentielle à la réalisation des expériences, et sans lequel beaucoup de signaux seraient restés noyés dans le bruit de fond des multiples pannes d'un appareillage capricieux. Je remercie aussi J.P.Ziesel dont les conseils et l'expérience m'ont permis de franchir de nombreux obstacles.

Je dirai à mes camarades de ce laboratoire, où la notion étroite de "collègue" a presque disparu, au profit d'une camaraderie chaleureuse, que j'ai été très sensible à la bonne humeur qu'ils ont su faire régner, et à la sympathie qu'ils m'ont toujours manifestée.

Je remercie enfin M.M.Barat, Durup et Jaeglé qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail.

S O M M A I R E

-:-:-:-

	Pages
<u>Chapitre I. INTRODUCTION</u>	1
I.1. Effet Auger	2
I.2. Différents modes d'ionisation en couche interne	7
I.3. Méthodes d'étude de l'ionisation en couche interne et de l'ionisation multiple.	14
<u>Chapitre II. DISPOSITIF EXPERIMENTAL</u>	
II.1. Spectromètre de masse	27
II.2. Source d'ions	28
II.3. Source d'atomes	30
II.4. Collecteur d'ions	32
II.5. Dispositif d'enregistrement des courbes d'ionisation	32
II.6. Remarques concernant les mesures	33
<u>Chapitre III. PROCESSUS AUGERS SIMPLES</u>	39
III.1. Etude du baryum, du scandium et de l'aluminium deux fois chargés	42
III.2. Etude des ions deux fois chargés du cuivre et du manganèse	47
III.3. Etude des ions trois fois chargés du scandium et quatre fois chargés du manganèse	50
III.4. Etude du gallium deux fois chargé	53
III.5. Loi de décroissance des sections efficaces des ions deux fois chargés en fonction de l'énergie des électrons incidents	56
<u>Chapitre IV. PROCESSUS AUGER ET EJECTIONS SUPPLEMENTAIRES</u>	59
IV.1. Ions trois fois chargés de l'aluminium	60
IV.2. Etude du gallium trois fois chargé	65
IV.3. Etude des ions In^{7+} , Ag^{7+} et In^{8+}	66
IV.4. Etude des ions cinq et six fois chargés de l'argent, du cadmium et de l'indium.	72
IV.5. Etude des ions cinq et six fois chargés du manganèse	78
IV.6. Etude des ions de charge 4 et 5 du scandium	81
IV.7. Interprétation des ionisation supplémentaires : théorie du shake-off	83

Chapitre V. PREIONISATION

V.1. Généralités	91
V.2. Préionisations observées par d'autres auteurs sur les métaux alcalins	95
V.3. Préionisation dans les métaux alcalino-terreux	98
V.4. Préionisations dans le scandium et l'yttrium	101
V.5. Préionisations doubles	102
V.6. Préionisations dans l'ionisation des ions par impact électronique	107
- Conclusion	109
- Bibliographie	110
- <u>Appendice I</u> . Abondances des ions observés à 1000eV et variation de la section efficace relative d'ionisation en fonction de l'énergie des électrons	116
- <u>Appendice II</u> . Estimation de quelques énergies d'ionisation multiple dans le cadmium	125
- <u>Appendice III</u> . Energies de liaison dans l'atome libre	127
- <u>Appendice IV</u> . Evaluation de l'énergie de quelques états neutres préionisés du strontium, du baryum, du scandium et de l'yttrium	128

-:-:-:-

C H A P I T R E IINTRODUCTION

Bien que les recherches sur l'ionisation positive produite par impact électronique aient été entreprises depuis un peu plus de quarante ans, en fait, seule une quinzaine d'éléments ont été étudiés de façon vraiment complète. Ce sont essentiellement les gaz et les métaux qui présentent une pression de vapeur élevée pour des températures relativement basses. Les éléments plus réfractaires de la classification périodique ont été beaucoup moins étudiés, et, pour un grand nombre d'entre eux, on ne connaît aucune donnée concernant l'ionisation positive en phase gazeuse.

Nous avons entrepris d'obtenir des informations dans ce domaine, concernant des éléments peu volatils et rarement étudiés. Nous nous sommes intéressé tout particulièrement aux mécanismes de formation des ions, notamment des ions de charge élevée. Pour simplifier les problèmes d'interprétation, notre travail n'a porté que sur des vapeurs atomiques. A côté de l'étude des processus d'ionisation, nous avons obtenu des valeurs de sections efficaces relatives d'ions multiplement chargés, celles-ci pouvant être fort utiles dans des domaines comme ceux de l'astrophysique ou de la physique des plasmas.

L'effet Auger et l'ionisation en couche interne étant au centre de l'interprétation de nos résultats, ce premier chapitre, après une présentation de l'effet Auger proprement dit, sera consacré à sa mise en évidence dans différents domaines, ainsi qu'aux diverses méthodes de production et d'étude de l'ionisation en couche interne.

I.1. EFFET AUGER

En 1925, étudiant les traces des corpuscules apparaissant dans une chambre de Wilson lors de l'impact de photons X sur des gaz rares, P. Auger (1) mit en évidence, à côté des traces produites par les photoélectrons, des traces plus courtes, originales du même atome. La longueur de ces traces ne variait pas avec la longueur d'onde des photons incidents, contrairement à celles des photoélectrons qui suivent la loi d'Einstein :

$$\frac{1}{2} m v^2 = h\nu - E_{\text{liaison}}$$

Auger montra que ces traces étaient celles d'électrons éjectés de l'atome au cours de la réorganisation consécutive à l'impact du photon incident. Pour parvenir à cette interprétation il supposa "que l'énergie libérée par des déplacements d'électrons dans les niveaux d'un atome excité, peut se porter toute entière sur un autre électron du même atome et le chasser sous forme de rayon β ". Cette théorie est basée sur l'hypothèse de deux modes possibles d'évolution des atomes profondément ionisés, comportant l'un la fluorescence en rayons X caractéristiques, l'autre l'émission de rayonnements corpusculaires. Cette émission rend en quelque sorte directement visible, la constitution par niveaux discontinus de l'édifice atomique, donnant à première vue, par la comparaison du parcours des rayons β produits, une évaluation de la valeur énergétique respective de ces niveaux."

Construite à partir des difficiles analyses des clichés de la chambre de Wilson, à une époque où la connaissance de l'atome était encore embryonnaire, la justesse de l'interprétation de P. Auger est remarquable.

Depuis 1925, l'étude des électrons Auger a fait des progrès considérables. Sous l'influence de Melhorn (2,3), Krause et Carlson (6), et tout particulièrement K. Siegbahn (4,5), l'analyse de l'énergie des électrons Auger, dans des spectromètres dont la résolution est de plus en plus grande, a permis d'obtenir les énergies des différents niveaux des atomes avec une très grande précision. L'amélioration des techniques a permis d'observer

notamment le déplacement de niveaux profonds atomiques, en rapport avec la nature de la liaison chimique dans laquelle les atomes sont engagés, ou même la structure vibrationnelle d'ions doublement chargés (5).

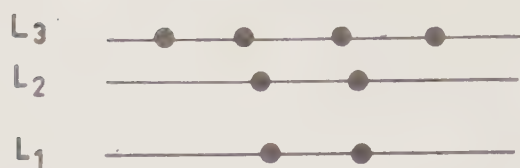
La notation représentant une transition Auger indique la nature et le nombre des lacunes de l'atome, dans l'état initial et dans l'état final. Ainsi la notation $K-L_1L_3$ indique qu'après la création d'une lacune en couche K, la réorganisation non radiative de l'atome conduira à un ion deux fois chargé, les lacunes se trouvant en couche L_1 et L_3 . Les deux modes de réorganisation, radiative et non radiative après une ionisation en couche K sont schématisés sur la Fig.(1.1). Lors de la transition Auger $K-L_1L_3$, l'énergie cinétique emportée par l'électron de la sous-couche L_3 est :

$$\frac{1}{2} m v^2 = E_K - E_{L_I} - E_{L_3}^{L_I}$$

où E_K et E_{L_I} sont respectivement les potentiels d'ionisation en couche K et L_1 , $E_{L_3}^{L_1}$ étant l'énergie nécessaire pour arracher un électron L_3 à un atome déjà ionisé en L_I . Cette dernière énergie n'est en général pas connue, et une approximation fréquente (7) est de prendre pour $E_{L_3}^{L_1}$ la valeur de E_{L_3} dans l'atome de numéro atomique $Z+1$. $E_{L_3}(Z+1)$ donne une limite supérieure de $E_{L_3}^{L_1}$. L'évaluation de l'énergie emportée par l'électron Auger est le bilan énergétique de la transition. Sa connaissance permet de prévoir l'existence de telle transition Auger, du point de vue de l'énergie.

Sur le plan théorique, l'effet Auger est une réorganisation non radiative, liée à l'interaction coulombienne entre les deux électrons concernés, ceux-ci se déplaçant dans le champ créé par le noyau et les autres électrons. La perturbation créée par les deux électrons conduit à une probabilité de transition de l'état initial, comportant une lacune en couche profonde, vers un état final où l'un des électrons est dans un état discret de plus basse énergie, l'autre étant éjecté dans le continuum. La probabilité de transition sera proportionnelle à (7) :

EXCITATION

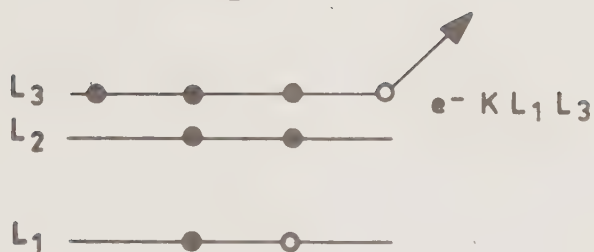


1 électron K éjecté

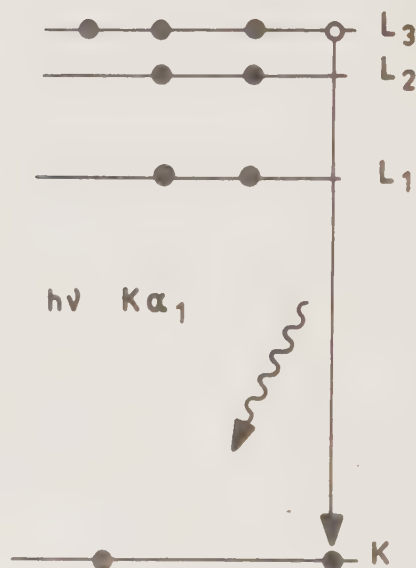


REARRANGEMENT

AUGER



FLUORESCENCE X



Transition Auger

$K - L_1 L_3$

Emission X

$K - L_3(K\alpha_1)$

FIG. I.1. Réorganisations radiative et non radiative après ionisation en couche K.

$$\left| \int \psi_f^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2) \frac{e^2}{|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|} \psi_i(\vec{r}_1, \vec{r}_2) d\tau_1 d\tau_2 \right|^2$$

ψ_i et ψ_f représentant les fonctions d'onde des deux électrons, dans l'état initial et dans l'état final.

La compétition entre les réorganisations radiative et non radiative, après une ionisation en couche profonde, est exprimée clairement par la notion de rendement de fluorescence : ω . Ce rendement représente le nombre de quanta de lumière X émis, par atome ionisé en couche profonde. On définit un rendement de fluorescence pour chaque couche ou sous-couche (ω_K , ω_{L_1} ...). ω varie beaucoup avec la couche considérée et avec le numéro atomique Z de l'atome.

La variation avec Z peut être assez bien représentée par une formule empirique donnée par Burhop (7)

$$\omega_K = \frac{1}{1 + a_K Z^{-4}}$$

a_K est de l'ordre de 10^{+6} . On aurait une formule analogue pour ω_{L_3} par exemple, a_{L_3} étant voisin de 10^{+8} . Les courbes de la Fig. (I.2) représentent la variation de ω_K et de la valeur moyenne $\bar{\omega}_L$ en fonction du numéro atomique, d'après les valeurs données par Fink et coll (8). On voit que ω_K , très faible pour les atomes de numéro atomique inférieur à 20, croît rapidement pour atteindre 0,82 ($Z = 47$), et 0,967 pour $Z = 92$. $\bar{\omega}_L$ par contre, reste inférieur à 0,1 pour $Z = 47$ et n'atteint 0,5 que pour $Z = 92$. Les valeurs de $\bar{\omega}_M$ sont encore mal connues et les quelques mesures qui sont faites pour des éléments très lourds, montrent que $\bar{\omega}_M$ est très faible ($\bar{\omega}_M = 0,037$ pour $Z = 83$).

Ces valeurs montrent toute l'importance de la mise en évidence faite par Auger des réorganisations non radiatives qui sont largement prédominantes dans les éléments légers, même après une ionisation initiale en couche très profonde (K ou L), le nombre de transitions radiatives devenant tout à fait négligeable, même pour des atomes lourds, dans le cas d'ionisations moins profondes (M, N...).

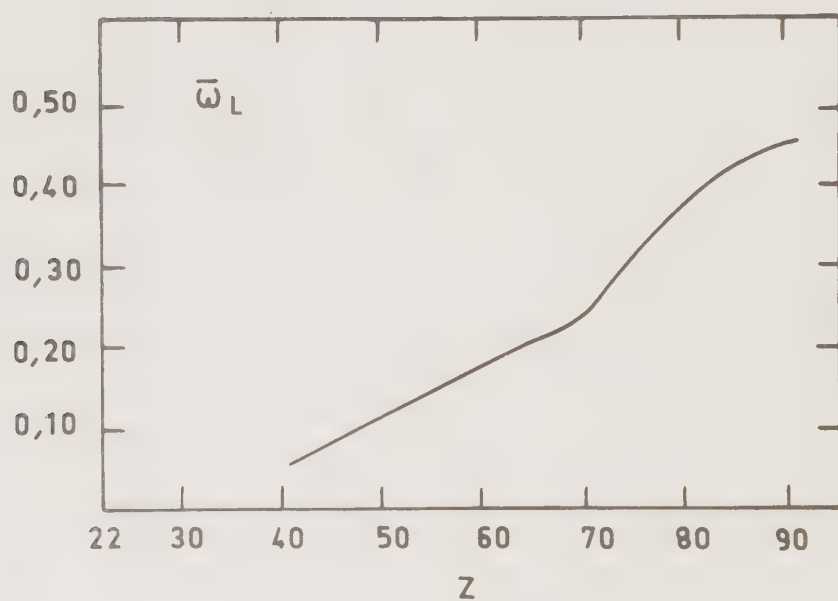
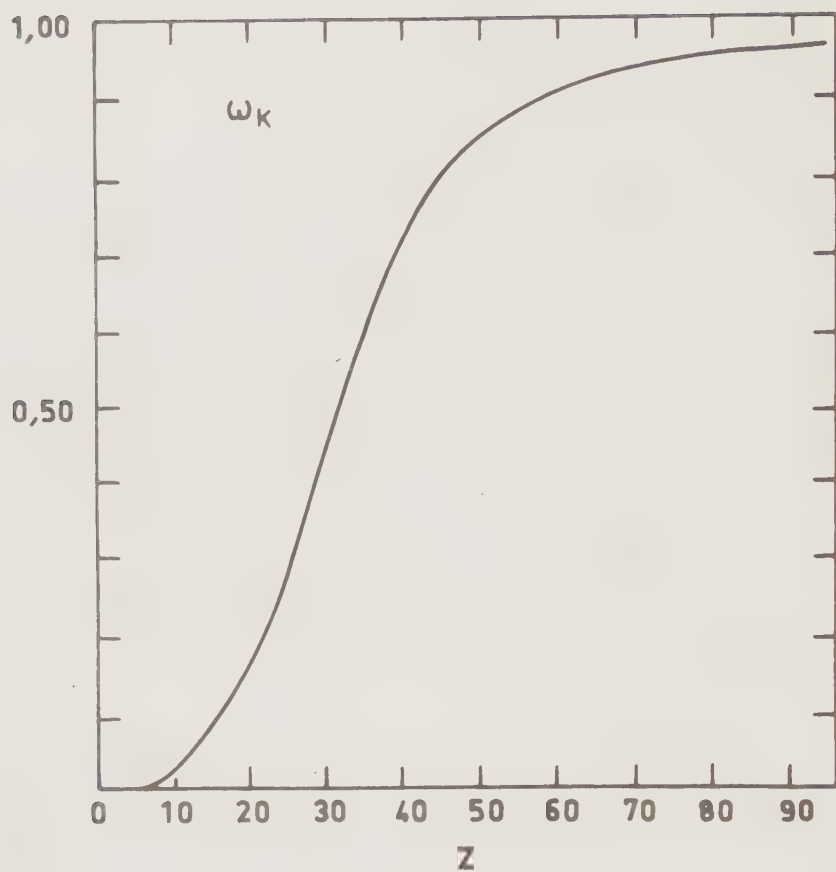


Fig. 1.2. Variation du rendement de fluorescence ω_K et $\bar{\omega}_L$ en fonction de Z (d'après réf. 8).

I.2. DIFFERENTS MODES D'IONISATION EN COUCHE INTERNE

L'effet Auger s'observe chaque fois qu'il y a une ionisation en couche profonde, que celle-ci soit produite par impact de photons comme dans les expériences d'Auger, ou par des particules chargées, électrons ou ions, ou même encore lors de processus nucléaires comme la capture d'un électron orbital ou la conversion interne.

I.2.1. Impact de photons

Cette méthode a été très fréquemment utilisée pour produire des lacunes en couche interne. La section efficace de photoionisation croît brutalement au seuil, c'est-à-dire pour la valeur de l'énergie correspondant à l'éjection d'électrons de la couche la plus externe. Elle décroît ensuite (Hélium) (9) ou passe par un ou deux maxima (Néon, Argon, Krypton) (9) avant de décroître lorsque l'énergie des photons incidents augmente. Un certain nombre de structures dues aux états préionisés compliquent l'allure de ces courbes. Le fait le plus remarquable est que la section efficace de photoionisation présente une discontinuité pour chaque énergie correspondant à l'éjection d'un électron. A l'exception des valeurs de ℓ élevées - notamment pour les électrons d - lorsque l'énergie croît, chaque ionisation en couche plus profonde apparaît sur la courbe comme une discontinuité.

La figure (I.3) représente la variation de la section de photoionisation du Néon au voisinage de la discontinuité K, obtenue par Wuilleumier et Krause (10). Cette courbe, très détaillée, précise les contributions à la section efficace totale de chaque sous-couche, et de l'ionisation multiple en couche L et en couche K et L. Nous ne considérerons que la section efficace totale. On constate que la décroissance en fonction de l'énergie est très rapide et que, pour l'énergie de la discontinuité K, la contribution de l'ionisation en couche L est très faible, de l'ordre de quelques %. Avec des photons d'énergie légèrement

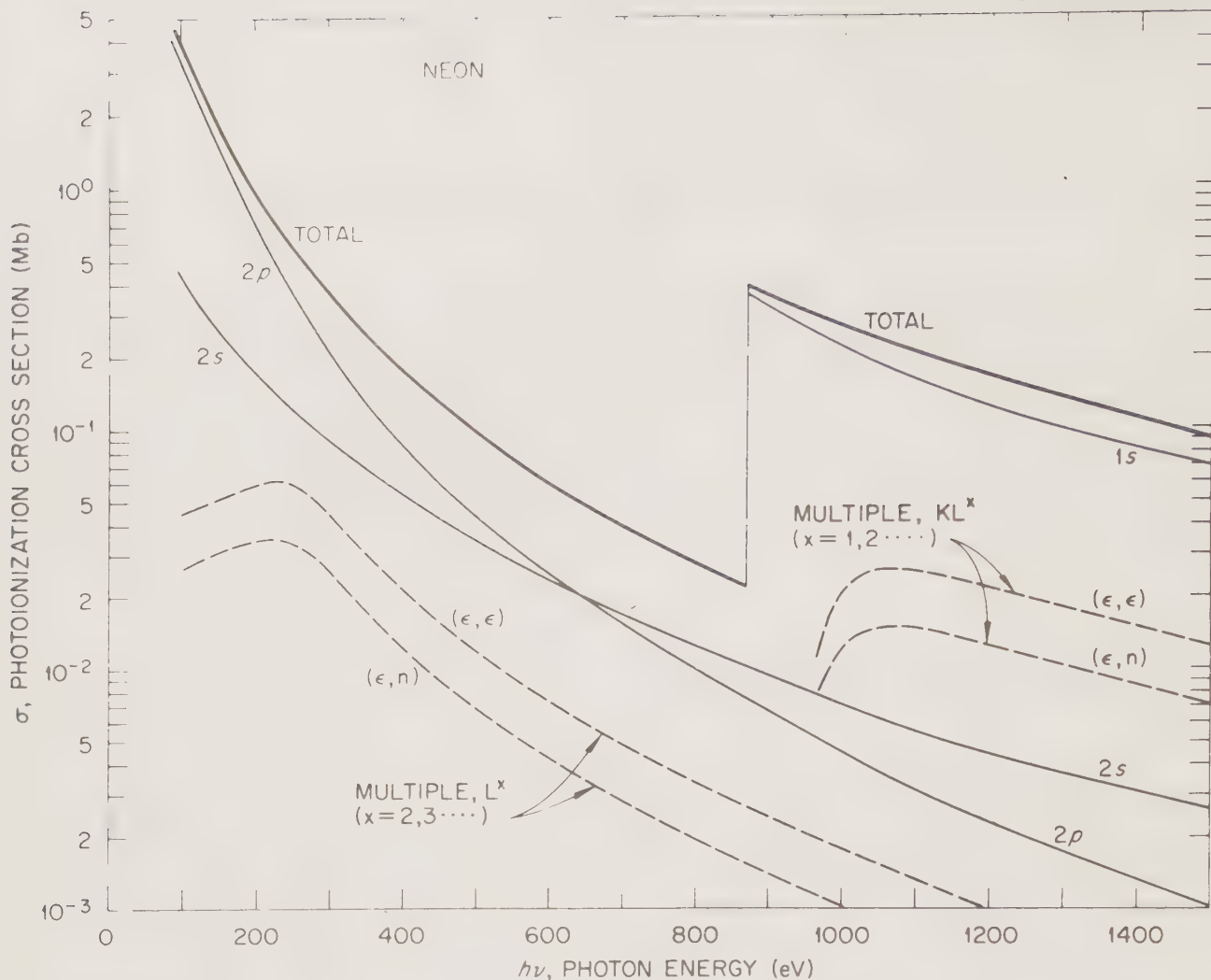


Fig. I.3. Section efficace de photoionisation du Néon près de la discontinuité K.

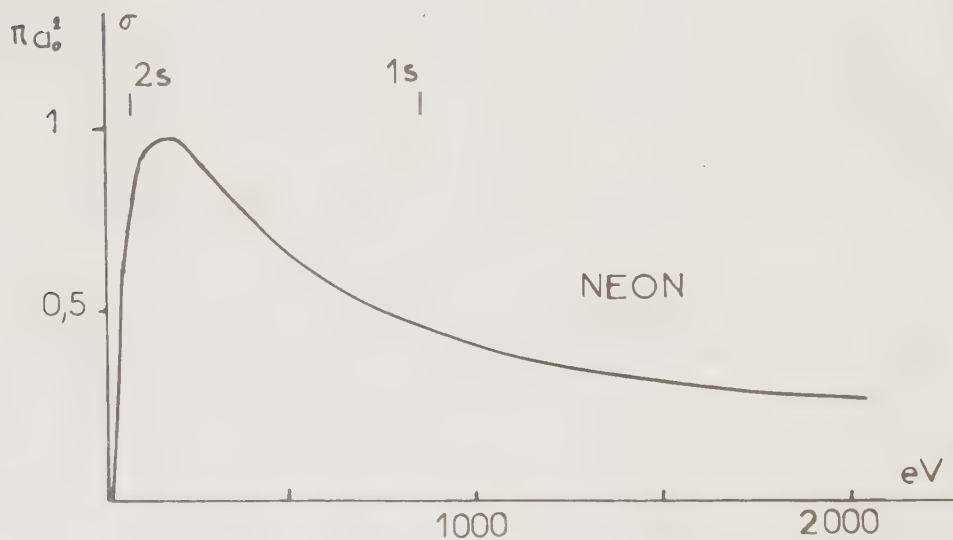


Fig. I.4. Section efficace totale d'ionisation du Néon par impact électronique (d'après Smith, cité dans réf. 48).

supérieure à E_K , on peut donc produire presque exclusivement des ionisations en couche K, l'interprétation du réarrangement Auger consécutif étant naturellement facilitée. Cette méthode a été beaucoup utilisée par Carlson et Krause (11,12) dans l'étude des réorganisations non radiatives consécutives à la création de lacunes en couches profondes pour les gaz rares.

1.2.2. Impact d'électrons

L'impact d'électrons permet évidemment d'obtenir des atomes ionisés en couche profonde, ce mode d'excitation étant généralement utilisé pour la production des rayons X. Cependant la courbe de la section efficace d'ionisation en fonction de l'énergie (Fig.I.4) est très différente de la courbe de photoionisation. En particulier, la section efficace d'ionisation par impact électronique, qui suit à haute énergie la loi de Bethe-Born, décroît beaucoup moins vite que dans le cas de l'impact photonique. Ainsi, la collision d'un électron d'énergie 1 KeV et d'un atome de Néon, ne produira pratiquement que des ionisations en couche 2p. Ziesel (13) a estimé à 0,2 % des ionisations totales dans le Néon, le nombre de lacunes produites en couche K par un électron de 1 KeV. En ce sens, il est clair que l'impact de photons favorise beaucoup la formation de lacunes internes, l'impact électronique agissant essentiellement sur les couches externes.

Bien que la décroissance de la section efficace ne soit pas favorable, la plus grande simplicité de la technologie, la possibilité de produire des faisceaux intenses d'électrons et surtout la possibilité d'une variation continue de l'énergie du projectile (ce qui n'est pas possible avec une source classique de photons), font que l'impact électronique reste une méthode très utilisée pour étudier l'ionisation interne.

Cependant, dans le cas fort intéressant mais fort rare, où l'on dispose d'une source très intense et qui autorise une variation continue (rayonnement synchrotron), l'impact de photons est certainement la meilleure méthode d'étude de l'ionisation en couche interne.

I.2.3. Impact d'ions

Les collisions ion-atome, si elles sont suffisamment énergiques, peuvent produire des ionisations en couche interne. L'analyse des électrons éjectés montre, superposées à un fond continu, des structures attribuables à des transitions Auger, qui renseignent sur la nature de l'ionisation en couche interne (14). Le spectre d'électrons Auger produits par impact de protons sur le Néon (15), présente une certaine analogie avec les spectres obtenus par impact électronique ou photonique (16), ces derniers montrant une similitude tout à fait remarquable (Fig. I.5).

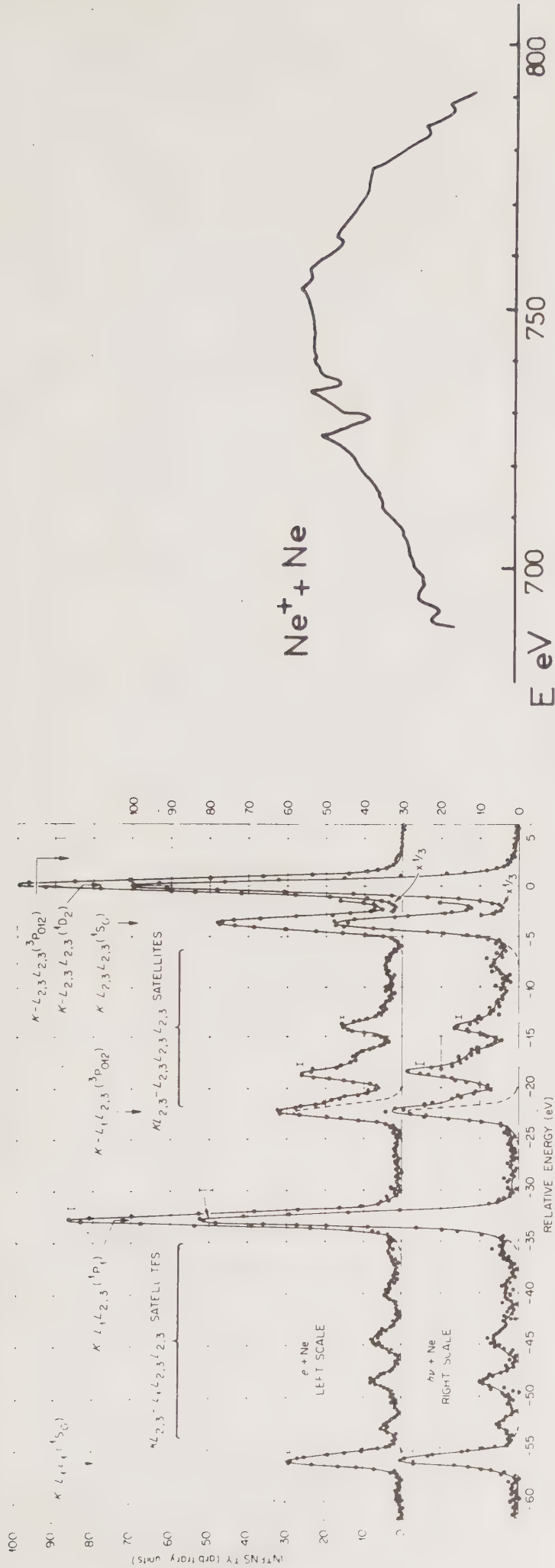
La différence fondamentale provient du fait que l'impact de protons est beaucoup plus favorable à l'ionisation double en couche interne que l'impact électronique. On a pour l'ionisation double KL dans le Néon les probabilités suivantes : 14,2 % (impact d'électrons), 46 % (impact de protons) (15).

La production d'ionisation double est aussi très importante dans le spectre Auger L-MM de l'Argon bombardé par des protons (17).

Si les spectres Auger K-LL du Néon produits par impact d'électrons, de photons ou de protons présentent des analogies, il en va tout autrement du spectre obtenu lors de la collision $\text{Ne}^+ + \text{Ne}$, (Fig.I.5) qui ne montre aucune ressemblance avec les précédents. En effet, dans ce cas, les électrons ne sont plus simplement éjectés de la particule cible, mais de la quasi-molécule formée pendant le choc ; les interactions qui s'y produisent modifient considérablement le spectre observé.

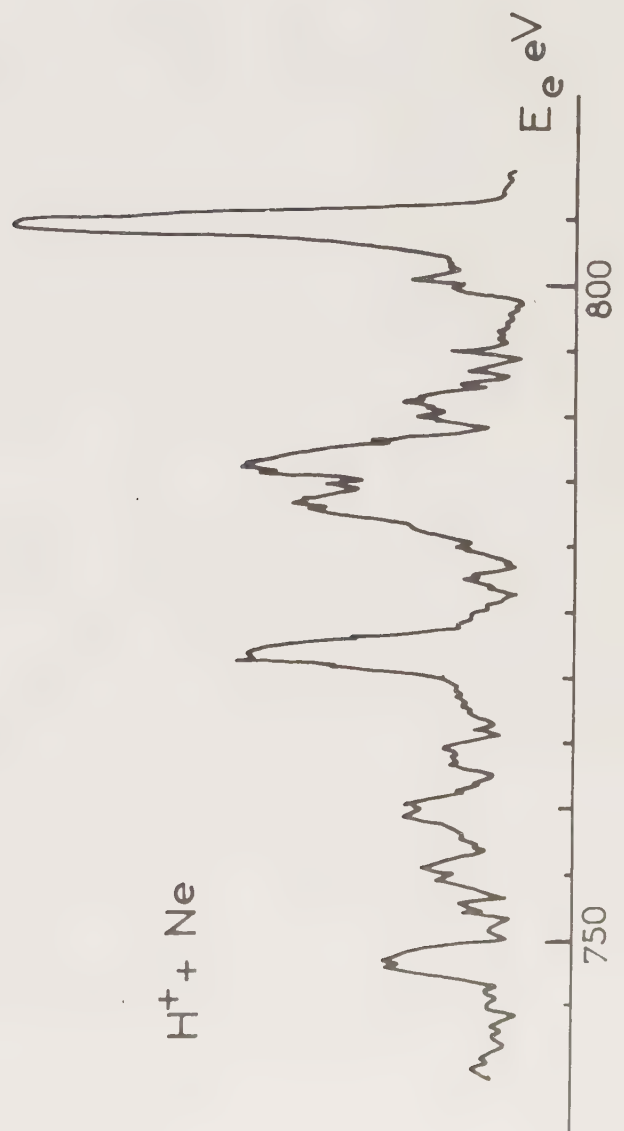
I.2.4. Processus nucléaires

L'effet Auger joue un rôle fondamental dans les réarrangements consécutifs aux processus nucléaires tels que la capture ou la conversion interne, puisque ces processus altèrent la structure en couche profonde du cortège électronique.



Ne⁺ + Ne

E eV 700 750 800



H⁺ + Ne

Fig. 1.5. Spectre d'électrons Auger du Néon après impact de différents projectiles.

- électrons } d'après réf. 16
- photons } d'après réf. 15
- protons } d'après réf. 14
- Ne⁺

Dans le cas de la capture, un noyau excité se désexcite en capturant un électron orbital, et en émettant un neutrino. La masse du noyau ne change pas mais le numéro atomique passe de Z à $Z-1$. L'atome qui possède une lacune en couche profonde reste neutre. La probabilité de capture d'un électron K est beaucoup plus grande que celle d'un électron moins profond (19). L'étude de la capture



a été faite notamment par Snell et Pleasonton (20) qui ont analysé les ions formés. La distribution de charge obtenue (Fig. I.6a) montre que des ions aussi chargés que Cl^{7+} peuvent être observés, à partir d'une lacune en couche K. On a affaire ici à une cascade de transitions Auger, la première d'entre elles conduisant à deux lacunes en couche L. La probabilité de réorganisation non radiative est alors très importante, et chaque transition Auger produisant une charge supplémentaire, on comprend que l'on puisse observer des ions très chargés*.

Lors de la conversion interne, un électron du cortège est éjecté au cours de la désexcitation du noyau. Le numéro atomique ne change pas et l'atome est laissé ionisé en couche profonde. Le spectre de charge pour la transition isomérique



est représenté Fig.(I.6b). On atteint ici encore des ions de charge très élevée, après une ionisation unique en couche profonde, l'atome se dépouillant d'une partie importante du cortège électronique, au cours de la réorganisation. Ces processus nucléaires sont très favorables à l'étude de l'effet Auger en ce sens que, notamment dans le processus de capture, les atomes sont produits dans un état initial presque unique (lacune K), ceci simplifiant l'interprétation des états finaux observés.

* Dans ce cas cependant, une cascade de transitions Auger ne peut pas conduire à l'ion Cl^{7+} et il faut faire intervenir d'autres phénomènes (Chapitre IV).

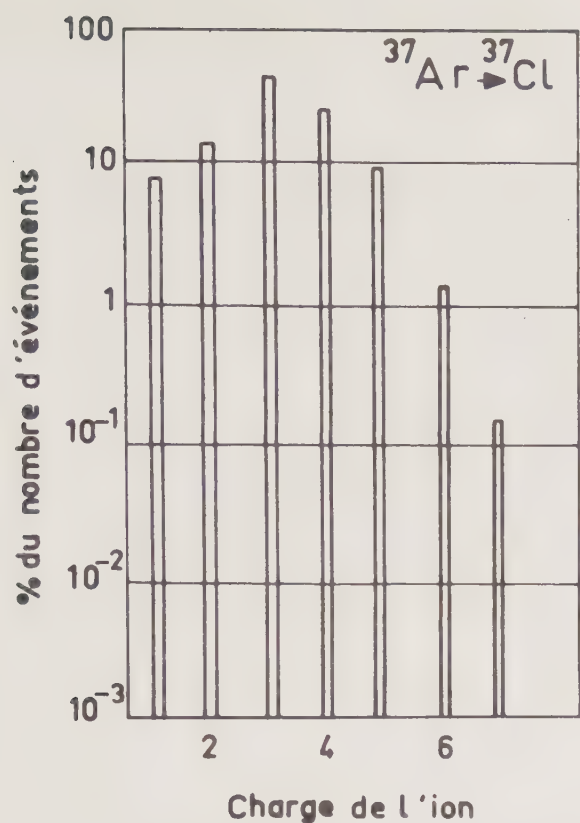


Fig. I.6a. Spectre de charge obtenu après la capture $^{37}\text{Ar} - ^{37}\text{Cl}$ (réf. 20).

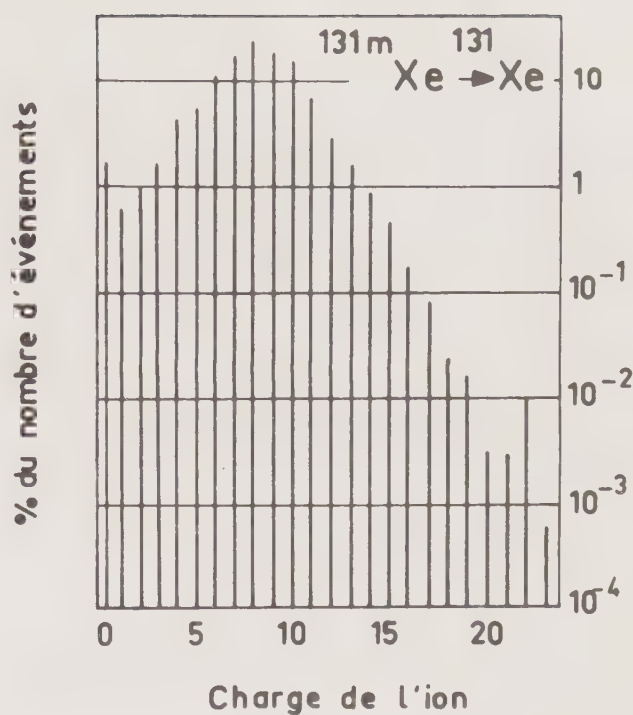


Fig. I.6b. Spectre de charge obtenu après la conversion interne $^{131\text{m}}\text{Xe} - ^{131}\text{Xe}$ (réf. 21)

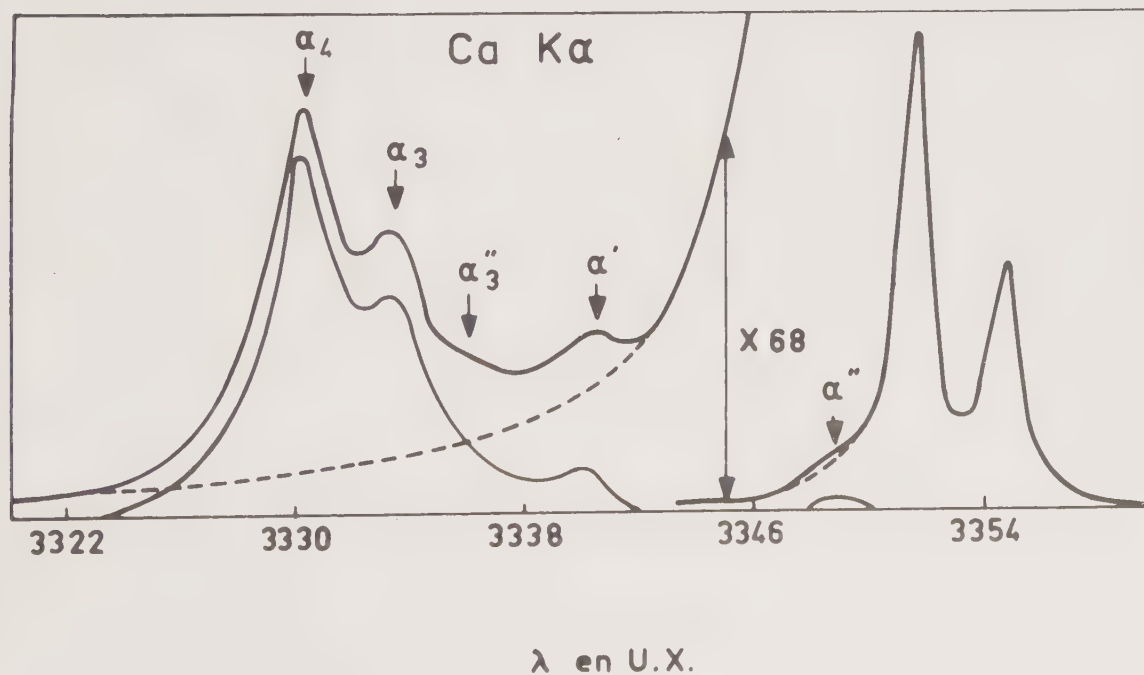


Fig. I.7. Satellites $K\alpha$ du spectre de fluorescence X du calcium (d'après réf. 22).

I.3. METHODES D'ETUDE DE L'IONISATION EN COUCHE INTERNE ET DE L'IONISATION MULTIPLE

Les problèmes de l'ionisation interne peuvent être étudiés par diverses méthodes selon que l'on considère au cours de la réorganisation, la lumière émise, les électrons éjectés, ou encore l'ion final produit. Les spectres d'absorption du domaine X et X-UV peuvent, de plus, apporter des informations utiles.

I.3.1. Spectres d'émission X

Après une ionisation simple en couche K ou L, la réorganisation radiative donne naissance au spectre de fluorescence X. Selon l'électron considéré on aura les raies $K_{\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2}$ ou $L_{\alpha_1 \alpha_2 \beta_1 \beta_2} \dots$ considérées comme les raies "normales" (raies de diagramme). A côté de ces raies apparaissent, du côté des hautes énergies, des raies "satellites" (raies hors diagramme), d'intensité beaucoup plus faible que les précédentes. Ces raies proviennent de transitions radiatives dans lesquelles l'état initial est un atome doublement ionisé en couche profonde. Ainsi les raies $K_{\alpha_{12}}$ proviennent de la transition K-L alors que le groupe $K_{\alpha_{34}}$ est issu d'une transition KL-LL (22). La Fig. (I.7) montre le groupe de raies satellites $K_{\alpha_{34}}$ observées par Paratt (22) dans le Calcium. Les raies $\alpha_{3,4}$ et $\alpha'_3, \alpha''_3, \alpha'$ sont attribuées à des états initiaux doublement ionisés KL. La raie α'' observée dans le pied de K_{α_1} correspondrait à un état initial possédant une lacune K et une lacune M. En principe, les rapports des intensités des satellites à la raie de diagramme donnent les probabilités d'ionisation double KL ou KM par rapport à l'ionisation simple K. Cependant si l'enregistrement est fait photographiquement, les problèmes dûs à la sensibilité de la plaque hypothèquent fortement le résultat.

De l'autre côté de la raie de diagramme $K_{\alpha_{12}}$, vers les basses énergies, d'autres types de satellites apparaissent, en

particulier ceux interprétés par le phénomène appelé "effet Auger radiatif" (24,25). Cette appellation peut sembler surprenante puisque l'effet Auger est, par sa nature même, une transition non radiative. Il s'agit d'un phénomène dans lequel, après l'ionisation en couche profonde, à la fois un électron Auger et un photon X sont émis. Naturellement, le photon X et l'électron possèdent moins d'énergie que si la transition avait été purement radiative ou purement Auger. L'énergie cinétique $E_c(L)$ d'un électron L Auger est pour une transition K-LL :

$$E_c(L) = E_K - E_L - E'_L = E(KLL).$$

Cette énergie cinétique est partagée entre le photon et l'électron. On a

$$E'_c(L) + h\nu = E(KLL).$$

$E'_c(L)$ variant entre 0 et $E(KLL)$ on aura donc un spectre continu de lumière X, s'étendant depuis $h\nu = E(KLL)$ vers les grandes longueurs d'onde. Les résultats obtenus par Åberg et coll (25), pour le côté basse énergie de la raie $K_{\alpha 12}$ du Soufre, sont représentés sur la Fig.(I.8). La partie a de la figure montre les satellites $K_{\alpha 3,4}$ du côté des hautes énergies de la raie $K_{\alpha 12}$. L'effet Auger radiatif apparaît sur la partie b. Les pics A, B, C, D, correspondent, à quelques électron-volts près, aux énergies $K-L_1L_{2,3}$ et $K-L_{2,3}L_{2,3}$ déterminées par spectroscopie électronique (4). Les pics E_1 et E_2 correspondraient à des transitions dans lesquelles l'électron L est excité dans des états liés.

I.3.2. Spectre d'absorption X

Le spectre d'absorption X peut présenter, dans certains cas, des structures attribuables à l'ionisation double en couche interne. La figure (I.9) représente la variation du coefficient d'absorption en fonction de l'énergie près de la discontinuité L_3 du Krypton, mesurée par Wuilleumier (26). A côté du groupe de raies A dû à l'excitation simple, deux structures B

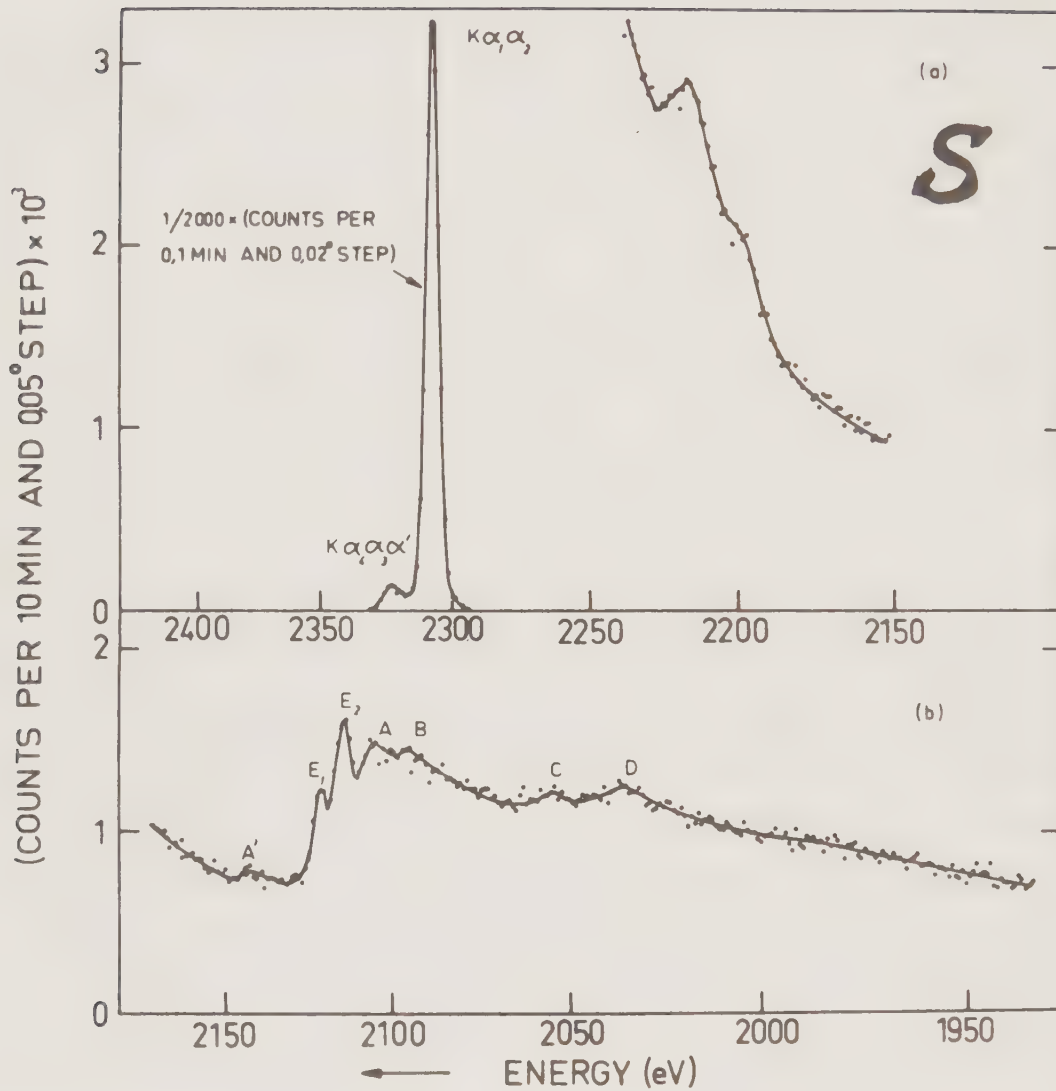


Fig.I.8. Partie basse énergie de la raie $K\alpha_{12}$ du Soufre.
 La partie (a) de la figure montre, à droite, deux pics non identifiés.
 La partie (b) montre les raies A,B,C,D attribuées à l'effet Auger
 radiatif. (réf. 25).

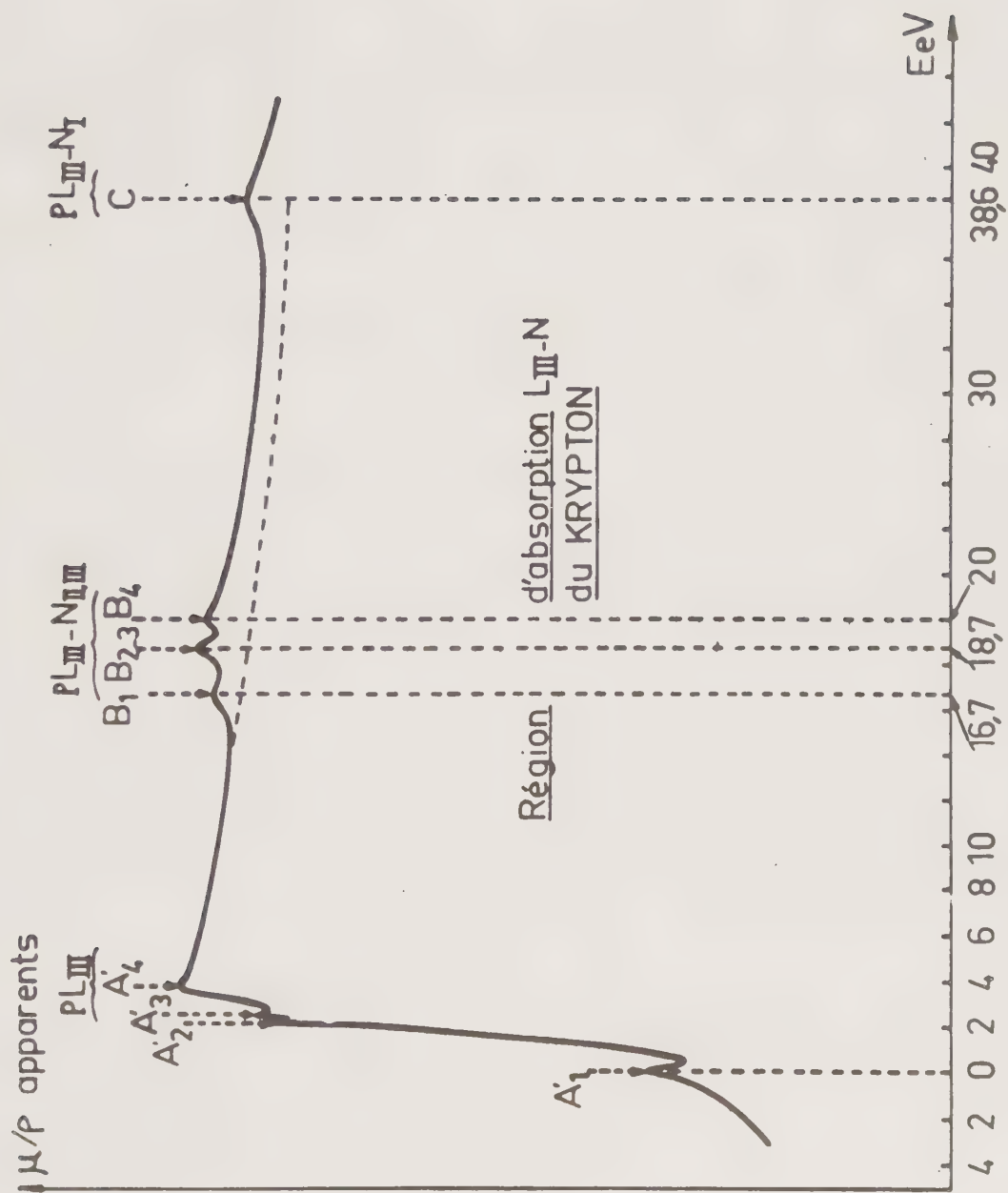


Fig. I.9. Variation du coefficient d'absorption près de la limite L_{III} du Krypton. Les pics des groupes B et C indiquent en plus de l'ionisation L_{III} , l'excitation d'un électron N.

et C se superposent au continuum d'ionisation simple $L_3 \rightarrow \infty$. Elles sont attribuées à l'excitation de deux électrons L_3 et $N_{2,3}$ (B) ou L_3 et N_1 (C). L'ionisation double $L_3N_{2,3}$ ou L_3N_1 apparaît au delà des raies d'excitation double comme une légère augmentation de la courbe correspondant à l'ionisation simple.

1.3.3. Etude des électrons éjectés

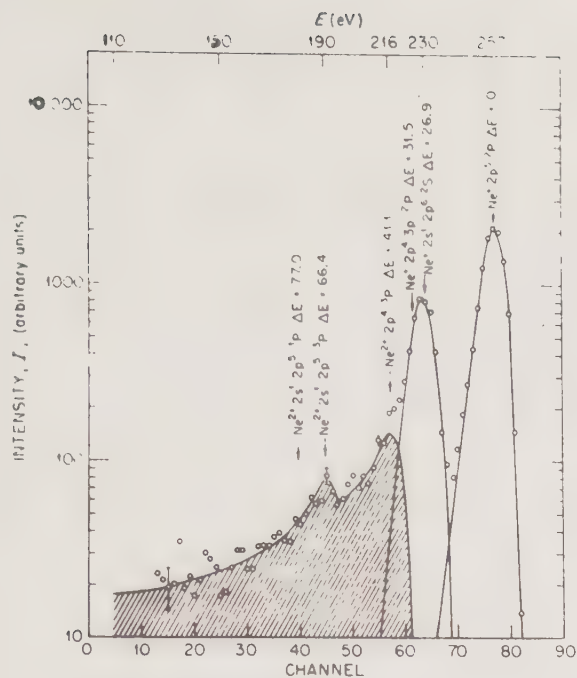
Deux types d'électrons sont émis lors de l'ionisation en couche profonde par impact de photons : les photoélectrons dont l'énergie est $h\nu - E_{\text{liaison}}$, et les électrons Auger dont l'énergie est indépendante du photon incident.

a) Photoélectrons

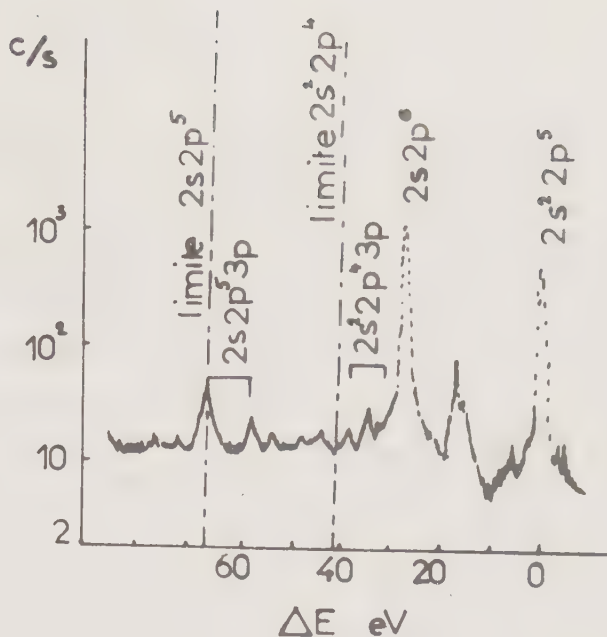
La mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons a permis de connaître avec une grande précision l'énergie de liaison des électrons des différents atomes. L'utilisation de spectromètres à haute résolution (4,5) a permis de beaucoup améliorer les valeurs antérieures des énergies des couches, obtenues par l'étude des spectres X, notamment pour les couches peu profondes.

A côté de ces énergies de liaison, les spectres de photoélectrons apportent un grand nombre d'informations très précises sur l'ionisation accompagnée d'excitation et sur l'ionisation double en couche interne, ou externe.

Nous avons représenté Fig.(I.10) les résultats obtenus par Carlson et coll (27) dans le cas de la photoionisation en couche externe du Néon. Les raies les plus importantes correspondent respectivement à l'ionisation simple en couche 2p et 2s, les états respectifs de l'ion étant $2s^22p^5$ et $2s2p^6$ (Fig.I.10a). Ces électrons possèdent une énergie égale à $h\nu - E_{2p}$ ou $2s$. Une partie importante du spectre est composée par des électrons d'énergie plus faible. Ces derniers proviennent de processus au cours desquels un second électron est excité. Le photoélectron apparaît dans ce cas, comme un pic déplacé vers les basses éner-



b



a

Fig. I.10. Photoionisation en couche externe du Néon
(a) Haute résolution (réf. 27). (b) résolution plus faible.
l'aire hachurée correspond à l'ionisation double (réf. 28).

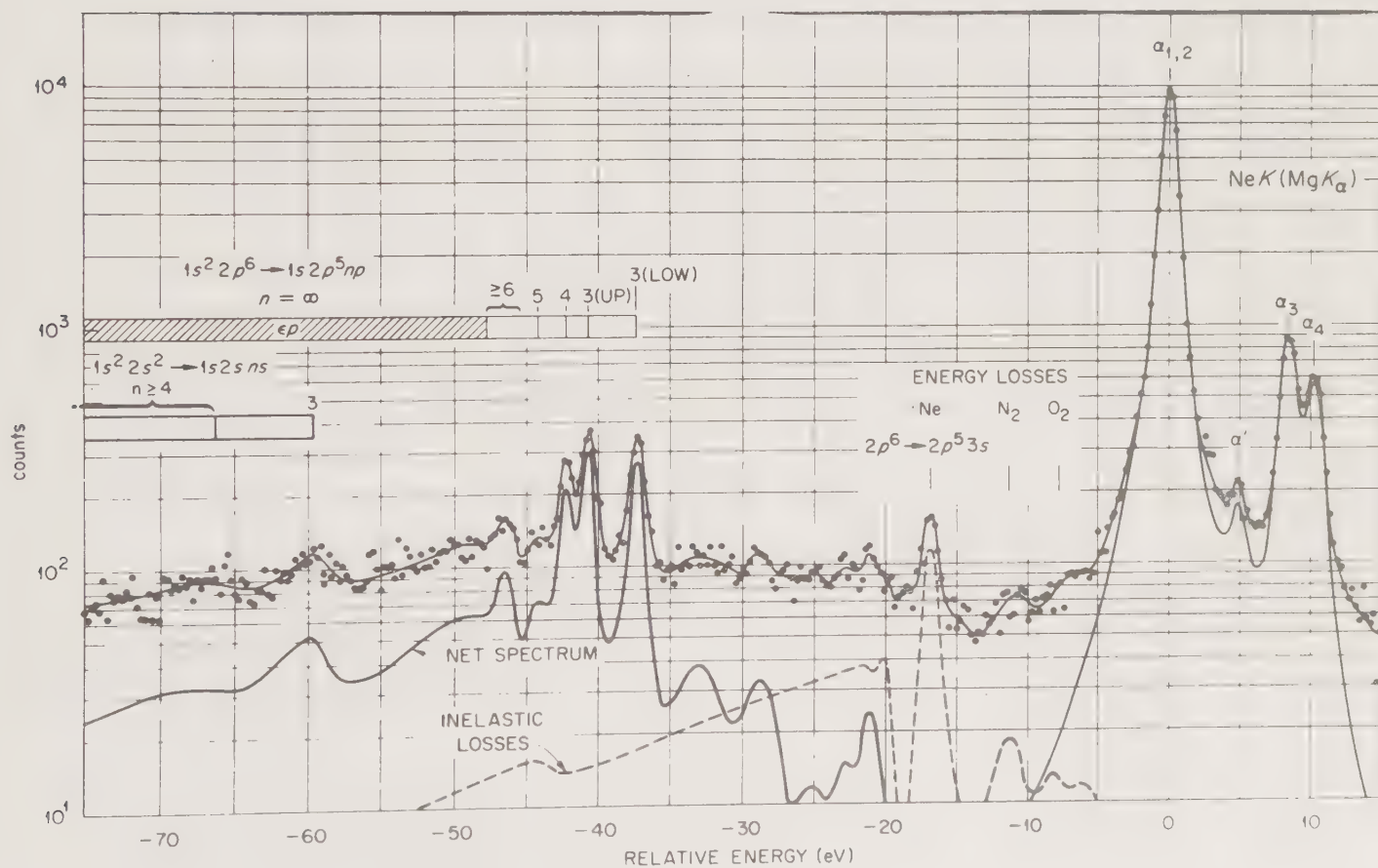


Fig. I.11. Spectre de photoélectrons K du Néon (réf. 27).

gies, par rapport à la raie principale, d'une valeur égale à l'énergie d'excitation. Ainsi 3 raies correspondent à des états du type $2s^2 2p^4 3p$, et 2 raies à des états $2s 2p^5 3p$. Lors de l'ionisation de deux électrons, l'énergie cinétique étant partagée, on observe un spectre continu partant du seuil d'ionisation double vers les faibles énergies. On a

$$E_c = E_{c_1} + E_{c_2} = h\nu - E_1 - E_2$$

E_c étant l'énergie cinétique à partager, et E_1 et E_2 les énergies de chacun des deux électrons. Ce spectre d'énergie correspond à l'électron le plus rapide, l'autre ayant une distribution d'énergie cinétique symétrique par rapport à un point d'énergie $\frac{h\nu - E_1 - E_2}{2}$. Les deux limites d'ionisation, correspondant aux états $2s^2 2p^4$ et $2s 2p^5$ sont indiquées sur la figure. Le rapport de l'aire déterminée par le spectre continu (Fig. I.10b), à l'aire des pics dûs à l'ionisation simple permet d'estimer la probabilité d'ionisation double. La comparaison faite pour He, Ne et Ar, entre la probabilité d'ionisation double obtenue par ce type de mesure et celle provenant de l'étude des ions (28), montre que les deux séries de valeurs sont compatibles.

Le spectre de photoélectrons issus principalement de la couche K est aussi un reflet précis de la nature de l'ionisation en couche interne. On retrouve sur la Fig. (I.11) (27) montrant le spectre de photoélectrons K du Néon, des structures dues à l'ionisation simple, à l'ionisation et l'excitation d'un deuxième électron et enfin à l'ionisation double. Le pic qui apparaît le plus important est dû à l'ionisation en couche $1s$ $1s^2 2s^2 2p^6 \rightarrow 1s 2s^2 2p^6$. L'énergie des photoélectrons $1s$ est choisie comme origine de l'échelle des énergies. Des pics correspondant à l'excitation apparaissent très nettement dûs aux états $1s 2s^2 2p^5 np$, notamment pour $n = 3$ et 4 .

D'autres structures parasites, dues soit à la raie d'excitation $MgK\alpha$, soit à des pertes inélastiques subies par le photoélectron $1s$ dans le Néon et les gaz résiduels, ont été déduites. La partie continue du spectre (à partir de -47 eV d'énergie relative) correspond à une ionisation double en couche K.

b) Spectre d'électrons Auger

Les spectres d'électrons Auger des gaz rares et de quelques molécules, ont été très étudiés depuis quelques années, aussi bien par impact électronique (2,3), que par impact photonique (4,5,6,29). Sur le spectre Auger KLL du Néon, déjà pris en exemple (Fig.I.5), produit à la fois par impact photonique et électronique, on distingue à côté des raies de diagramme $K-L_{2,3}L_{2,3}$, $K-L_1L_{2,3}$ et $K-L_1L_1$ deux séries de raies satellites. Celles-ci indiquent des transitions Auger se produisant dans un atome doublement ionisé en couche $KL_{2,3}$. Les deux séries de raies satellites correspondent aux transitions $KL_{2,3}-L_{2,3}L_{2,3}L_{2,3}$ et $KL_{2,3}-L_1L_{2,3}L_{2,3}$. Ces satellites sont tout à fait comparables à ceux des spectres de fluorescence X, en ce sens qu'ils indiquent un état initial doublement ionisé en couche profonde.

Lors de transitions Auger où plus d'un électron est éjecté, et en particulier dans le cas des transitions Auger doubles du type A-BBB, les deux électrons éjectés se partageant l'énergie libérée par la transition, on observera comme précédemment pour les photoélectrons, un spectre continu, s'étendant du seuil d'énergie correspondant à la transition Auger double, vers les basses énergies. Ce fond continu contient aussi, bien entendu, la très faible contribution des électrons provenant de transitions Auger radiatives. Il apparaît clairement dans le spectre Auger L-MM de l'argon (30) (Fig.I.12).

I.3.4. Etude des ions formés

La finesse des résultats de divers auteurs, présentés dans les paragraphes précédents, est une preuve éloquente de la puissance de la spectroscopie électronique dans l'étude de l'ionisation simple et double, et de l'excitation multiple en couche interne. Cependant, si cette méthode donne de nombreux renseignements sur divers états initiaux et sur des états finaux du type B^{++} voire même B^{+++} , il est clair qu'une étude d'états plus chargés ne saurait se faire sans une analyse des ions formés,

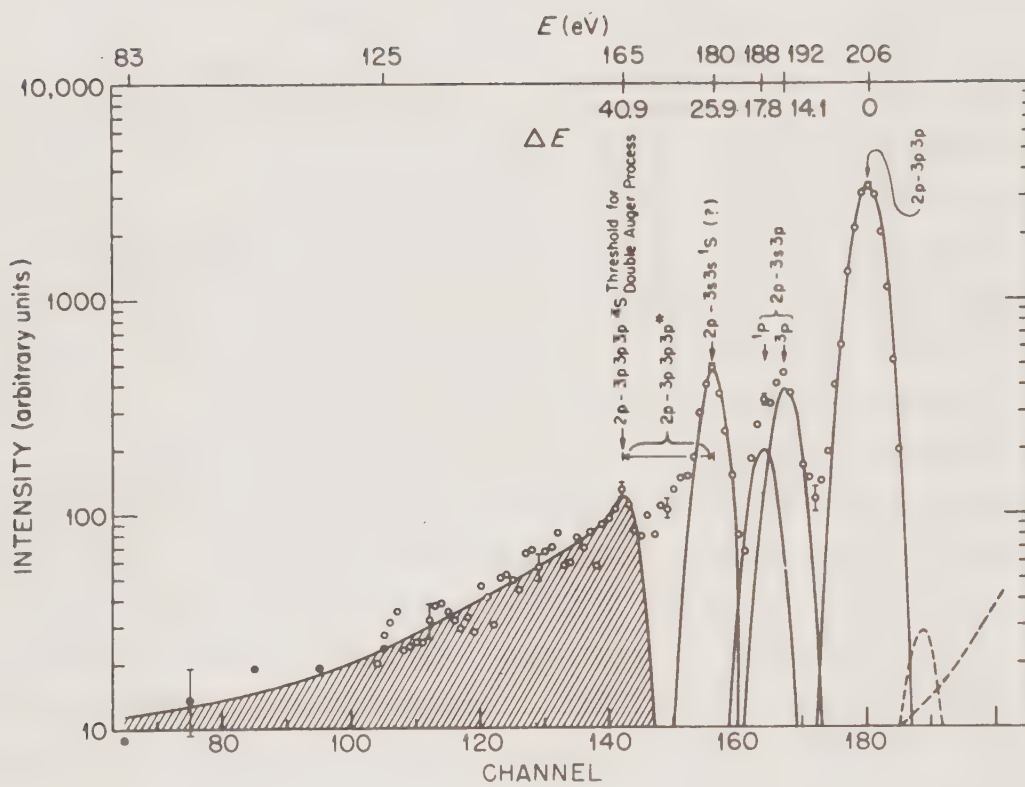


Fig. I.12. Spectre Auger L-MM de l'argon. L'aire hachurée indique la transition Auger double (réf.30)

les deux méthodes étant complémentaires quant à leurs informations.

L'étude des ions reste la méthode la plus directe d'étude de l'ionisation multiple. Les ions, produits par une excitation quelconque, sont analysés par un spectromètre de masse, les résultats étant présentés soit sous la forme d'une distribution des charges obtenues pour une énergie donnée (impact de photons), (11,31,32) soit, (impact électronique) sous la forme de courbes donnant la variation du courant ionique, pour une charge donnée, en fonction de l'énergie des électrons incidents (33-38). Ces courbes donnent la variation de la section efficace d'ionisation, pour les ions de différentes charges observés. Cette méthode, plus globale que la spectroscopie électronique, ne permet d'atteindre que les états finaux.

I.3.5. But du travail et méthode utilisée

Le but de notre travail a été l'étude des mécanismes de l'ionisation simple et multiple produite par impact d'électrons sur des vapeurs de métaux peu volatils. La méthode utilisée consiste à vaporiser le métal et à enregistrer le courant d'ions produit par des électrons d'énergie variable entre 5 et 2000 eV. Les ions de charge différentes sont séparés par un spectromètre de masse. Les courbes d'ionisation, pour un ion de charge n - $I^{n+} = f(E_{e1})$ - présentent une croissance assez rapide à partir d'un seuil correspondant à l'énergie nécessaire pour éjecter dans le continuum les n électrons les plus externes. Elles passent par un maximum pour une énergie des électrons égale à 2 ou 3 fois l'énergie du seuil, puis décroissent lorsque l'énergie croît.

Ces courbes présentent quelquefois des anomalies, en particulier dans le cas des ions très chargés, et le but de notre étude a été de les interpréter. Nous avons étudié à la fois les anomalies apparaissant sur les ions une fois chargés et celles qui sont observées sur des ions de charge supérieure. Les

premières, qui apparaissent en général près du seuil sont dues à la préionisation d'états neutres excités. Pour les autres, qui peuvent apparaître plusieurs centaines d'électron-volts au-dessus du seuil, Fox le premier en 1959 (39) proposa pour expliquer les phénomènes observés dans le Xénon, le Krypton et le Césium (40), une interprétation fondée sur l'effet Auger. Cette suggestion de Fox a été développée par Fiquet-Fayard (37,41) qui a montré qu'au processus "direct" d'éjection des électrons les plus externes, se superposent des processus "supérieurs" de formation des ions, dans lesquels l'acte primaire est une ionisation en couche interne. Ces processus supérieurs apparaissent sur la courbe d'ionisation comme des changements de pente qui indiquent dans quelle couche interne l'ionisation s'est produite.

Après les études réalisées, dans le même laboratoire par J.P.Ziesel (13,38) sur les gaz rares, les alcalins et quelques alcalino-terreux, nous avons entrepris une étude systématique des processus supérieurs de formation d'ions dans les vapeurs métalliques. Nous avons, en particulier, étendu les études précédentes aux métaux du groupe III (A et B) de la classification périodique, et, intéressé par les nombreuses structures déjà observées sur les éléments des groupes IA et IIA, nous avons étudié quelques métaux présentant une structure électronique externe comparable (groupes IB et IIB). Seul le manganèse, étudié tout au début de ce travail et qui nous a permis de tester notre source à haute température, échappe à ce classement. Nous avons donc étudié le comportement de la section efficace d'ionisation relative des ions des métaux suivants : Argent, Cuivre (groupe IB), Strontium, Baryum, Cadmium (groupes IIA et B), Aluminium, Gallium, Indium, Scandium, Yttrium (groupes IIIA et B). Nous avons pu étudier des ions aussi chargés que Ag^{7+} et In^{8+} . L'appendice I regroupe l'ensemble des sections efficaces obtenues. Les courbes sont présentées normalisées à leur maximum, ou ajustées à des mesures absolues lorsque nous en avons trouvé dans la littérature.

Après un chapitre consacré à l'appareillage que nous avons utilisé, nous présentons dans le chapitre III quelques

exemples d'anomalies apparaissant sur les courbes d'ionisation, pour lesquelles l'interprétation par effet Auger simple rend tout à fait compte des observations. Nous traitons dans le chapitre IV des cas dans lesquels l'interprétation, en plus de l'effet Auger, nécessite l'hypothèse d'éjections supplémentaires d'électrons (ionisation primaire multiple, effet Auger double). Nous avons regroupé dans le chapitre V les problèmes concernant la préionisation d'états neutres excités.

o o
o

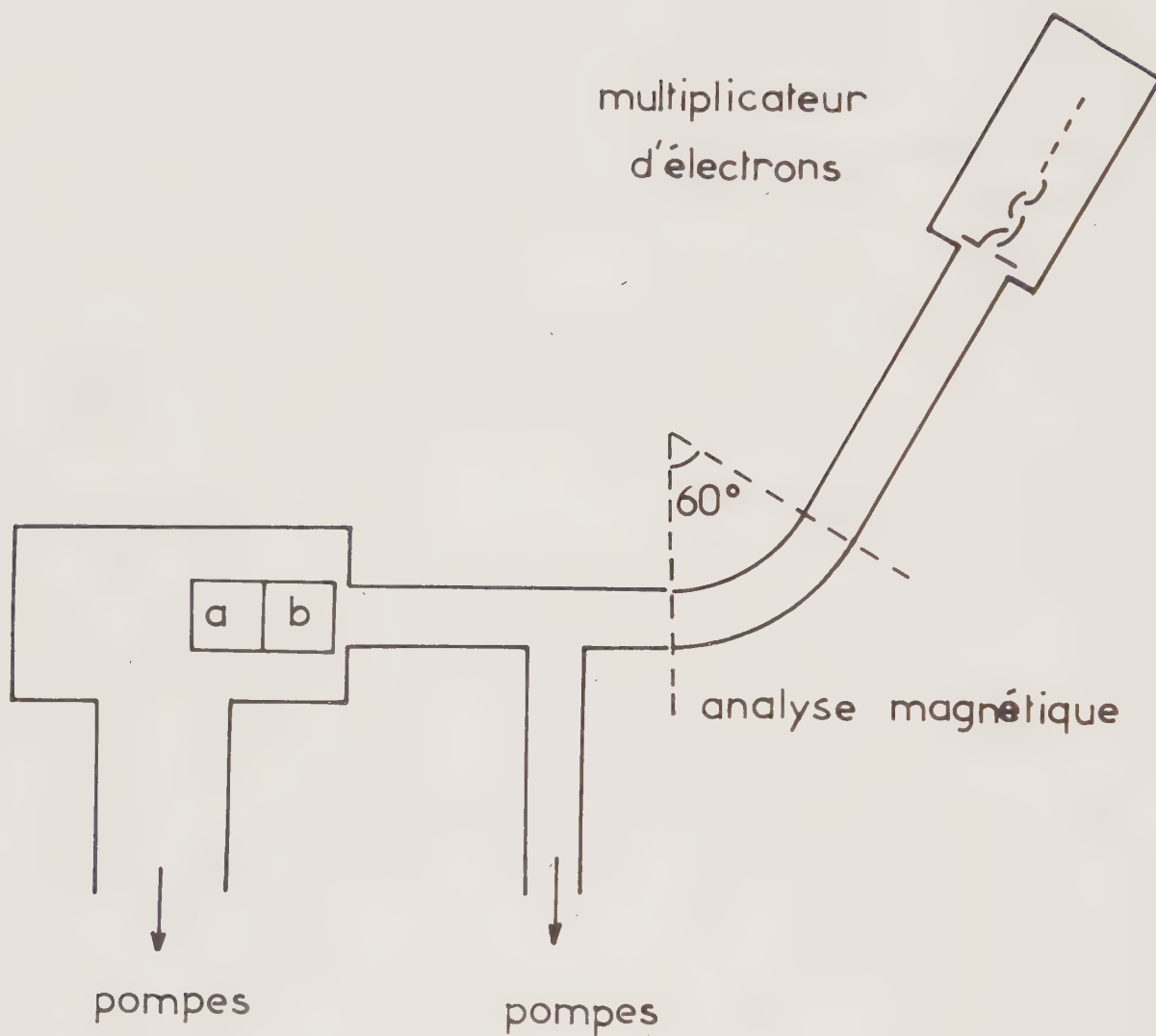


Fig. II.1. Schéma de principe de l'appareil

a : cellule de Knudsen
 b : source d'ions

C H A P I T R E I I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

L'ensemble de l'appareillage utilisé est représenté schématiquement sur la figure (II.1). Il comporte notamment, la cellule de Knudsen permettant de produire le jet d'atomes neutres, le canon à électrons et l'optique ionique, de type Nier, le spectromètre de masse et le multiplicateur d'électrons. Après avoir exposé le fonctionnement des diverses parties de l'appareillage, nous présenterons quelques remarques concernant les mesures faites, en particulier à propos de la mesure des abondances.

II.1. SPECTROMETRE DE MASSE

C'est un appareil à déviation magnétique à secteur de 60°. Les ions de masse M et de charge q , accélérés dans la source d'ions par une tension V , sont déviés sous l'influence de l'induction magnétique B , le rayon de l'orbite de l'ion dans le champ magnétique étant donné par:

$$R = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2MV}{q}}$$

Le balayage en masse est assuré par la variation de l'induction magnétique créée par un électro-aimant.

Le pouvoir de résolution en utilisation normale est relativement faible (environ 60). On peut cependant l'augmenter beaucoup (pour atteindre environ 300) en réduisant les fentes de définition et d'entrée du collecteur, ceci naturellement au détriment de l'intensité du signal transmis.

II.2. SOURCE D'IONS

La source d'ions, la source d'atomes et le multiplicateur d'électrons sont placés dans une enceinte en acier inoxydable où l'on maintient une pression de l'ordre de 5.10^{-7} torr.

Les ions produits par un canon à électrons sont extraits et accélérés au moyen d'un système de plaques, l'ensemble constituant une source d'ions de type Nier, sans champ magnétique.

a) Canon à électrons

Les électrons sont produits par chauffage direct d'un filament de tungstène. En plus du filament F, le canon comporte un whenelt W, une électrode accélératrice A_1 , des diaphragmes A_2 , A_3 , une cage C, et une électrode de collection T (trappe) (Fig.II.2). Les électrodes A_1 , A_2 et A_3 sont portées au potentiel de la cage V_c , en général égal à 2000 V, F et W sont à un potentiel $V_c - V_{e1}$ assurant l'accélération des électrons. La trappe est légèrement positive par rapport à la cage, généralement 1 V.

Le courant d'électrons émis par le filament (courant d'émission I_e) est environ 10 fois plus important que le courant I_T reçu par la trappe. Le courant trappe, variable de 1 à 5 μA , est maintenu constant par une alimentation régulée.

L'électrode A_3 , utilisée pour quelques études à faible énergie des électrons, est remplacée à haute énergie par une grille, ceci permettant de diminuer beaucoup la production d'électrons secondaires. La géométrie du canon à électrons autorise un fonctionnement entre 6 et 2000 eV.

b) Optique ionique

Le repousseur ayant été supprimé pour installer la source d'atomes, les ions produits dans la région d'ionisation sont

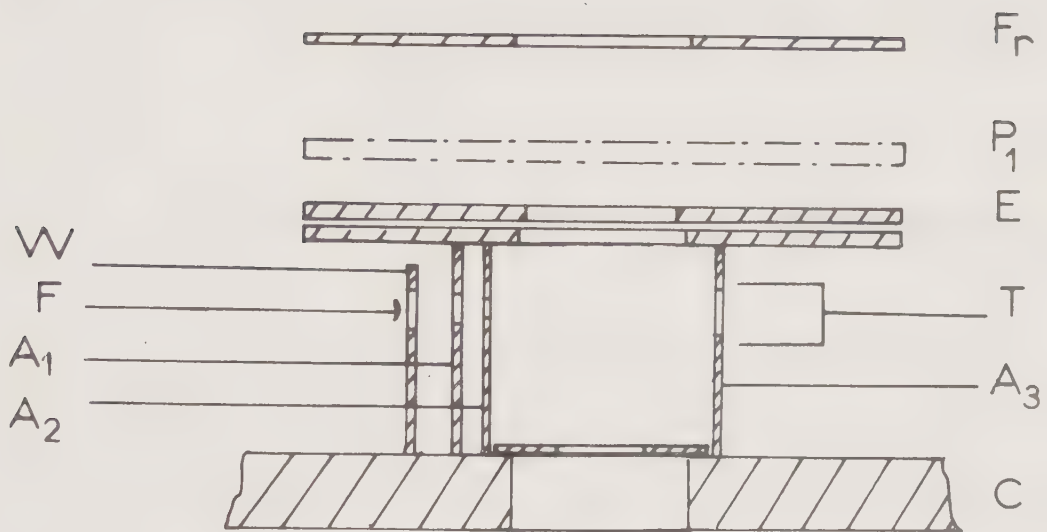


Fig. II.2. Source d'ions

F : filament
 A₁, A₂, A₃ : anode et diaphragmes
 T : trappe
 P₁ : 1/2 plaque
 W : whenelt
 C : cage
 E : extractrice
 F_r : fente de résolution

extraits par une électrode extractrice E, et accélérés par les demi-plaques P_1 et P_2 jusqu'à la fente de résolution F_R (0,5 mm). Par rapport au potentiel de la cage V_c , les potentiels des électrodes sont les suivants :

$$\begin{aligned} E &: V_c - V_E \\ P_1 \text{ et } P_2 &: \text{de l'ordre de } 0,7 V_c \text{ à } 0,8 V_c \\ F_R &: 0 \end{aligned}$$

V_E est généralement de l'ordre de quelques volts, elle ne perturbe donc que peu le faisceau d'électrons.

II.3. SOURCE D'ATOMES

Les atomes neutres sont produits par évaporation dans une cellule de Knudsen (Nuclide Analysis Corporation) (Fig.II.3). Environ 1 g de métal est introduit, soit directement dans la nacelle - tungstène, molybdène ou tantale - soit, si le métal est particulièrement agressif, par l'intermédiaire d'un creuset réfractaire - oxyde de zirconium ou de beryllium ou encore alumine - Cette nacelle comporte un logement pour thermocouple. Le chauffage, effectué uniquement par rayonnement, est assuré par un ruban de tungstène ($L = 100$ mm, $l = 3$ mm, $e = 0,03$ mm) qui peut dissiper environ 625 VA (25 V $\times$ 25 A). La superposition de cinq écrans réflecteurs en tantale permet d'atteindre environ 1500°C sur la nacelle. Nous avons ainsi pu étudier des ions peu abondants de métaux assez réfractaires comme Al^{3+} , Sc^{6+} , Cu^{6+} et même, à la limite des possibilités de notre appareil, Y^+ . Les tables de pression de vapeur en fonction de la température, pour les différents éléments (42, 43) nous ont permis d'évaluer à 10^{-2} - 10^{-1} torr la pression de vapeur métallique dans la nacelle. Les tables de Nesmeyanov (42) et celles de Honig (43) présentent pour quelques cas des désaccords considérables, pouvant atteindre 400°C dans le cas du Nickel ($p = 10^{-2}$).

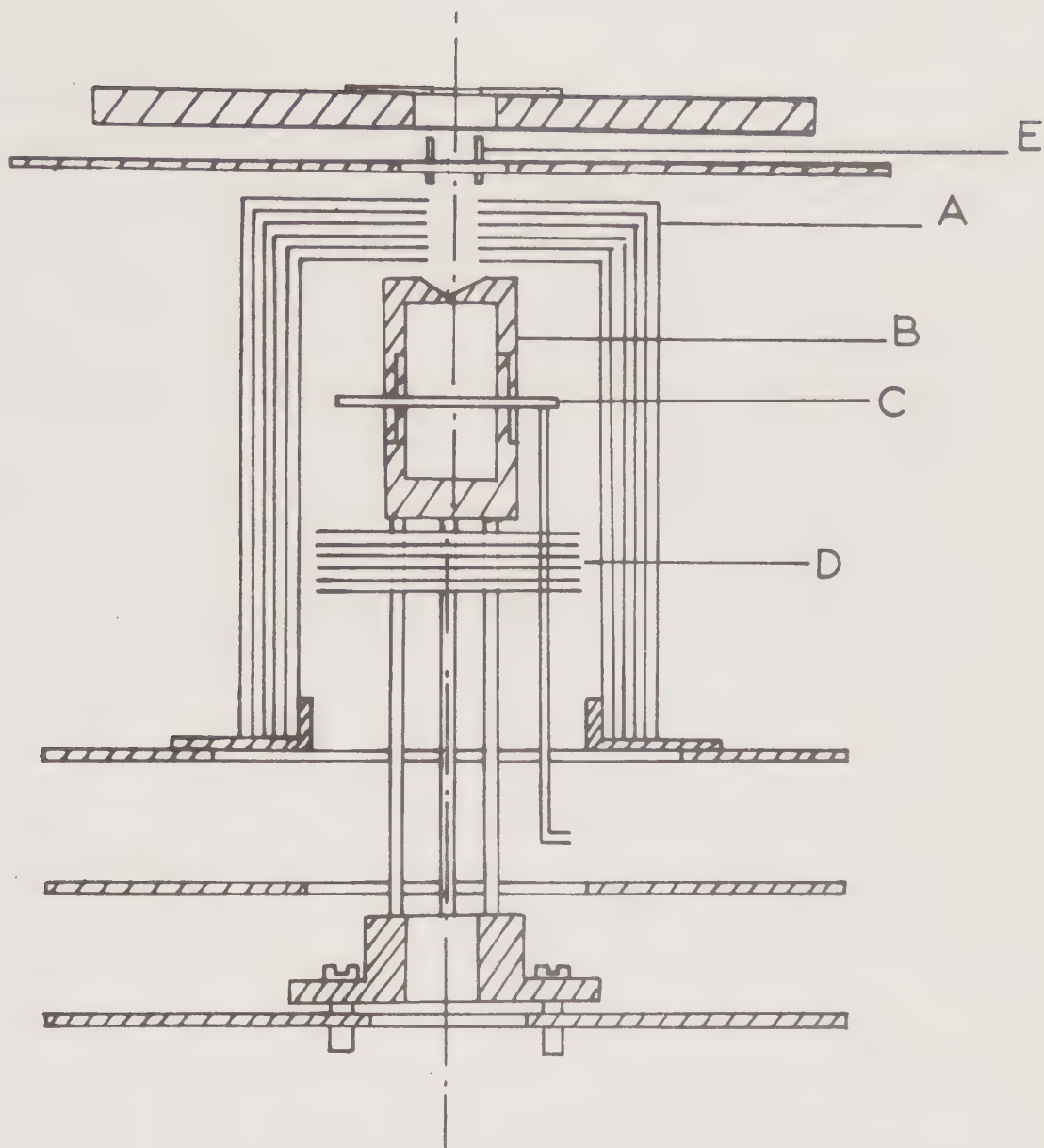


Fig. II.3. Cellule de Knudsen

A et D : écrans de tantale

B : nacelle (W, Mo ou Ta)

C : filament de tungstène

E : plaques de déviation d'ions parasites P_3 , P_4

Dans le cas du Nickel et du Silicium que nous n'avons pas pu observer, nous pensons que les valeurs de Nesmeyanov sont fortement sous-estimées.

Le jet d'atomes provenant de la nacelle est diaphragmé par les trous des écrans et parvient dans la région d'ionisation. Lorsque le 1^{er} potentiel d'ionisation de l'atome étudié est très faible (Ba, In,...) le jet atomique comporte aussi des ions une fois chargés. Dans tous les cas, au-dessus de 1200°C, on observe de nombreux ions parasites, notamment des ions alcalins, essentiellement Na^+ et K^+ qui proviendraient (44) des impuretés alcalines du tantale constituant les écrans. Une différence de potentiel de l'ordre de 10 V appliquée entre les deux plaques P_3 et P_4 (Fig.II.3) permet d'éviter que ces ions ne pénètrent dans la région d'ionisation.

II.4. COLLECTEUR D'IONS

Il est constitué par un multiplicateur d'électrons à 14 dynodes. La première dynode est portée à - 3000 V par rapport à la masse de sorte que, le potentiel de la cage étant + 2000 V, la tension d'accélération des ions est 5000 V. Le gain du multiplicateur a été estimé à environ 10^4 , cette valeur pouvant être multipliée par 2 ou 3 pour des ions très chargés (voir § II.7). Le courant de sortie du multiplicateur d'électrons entre dans un amplificateur électromètre à lame vibrante. Les courants les plus faibles décelés par l'électromètre sont de l'ordre de 10^{-13} A, la résistance de charge utilisée étant $10^{10} \Omega$ et la constante de temps de réponse 0,5 s.

II.5. DISPOSITIF D'ENREGISTREMENT DES COURBES D'IONISATION

Les premières expériences ont été réalisées,

l'électromètre étant relié à un enregistreur $Y = f(t)$. Les courbes d'ionisation ont donc été tracées point par point. Nous avons pu disposer par la suite d'un enregistreur XY, puis d'un analyseur multicanaux (Intertechnique SA 41). Les courbes d'ionisation ont alors été enregistrées directement. L'enregistrement de la courbe nous a permis, en obtenant pendant un temps court un grand nombre d'informations, de nous affranchir des problèmes liés à l'instabilité des conditions expérimentales. Notre propos étant l'étude des structures apparaissant sur les courbes d'ionisation, nous avons pu par la comparaison d'un grand nombre de courbes, à la fois déceler rapidement des anomalies dues à un mauvais fonctionnement de la source d'ions, et mettre en évidence des structures qui auraient pu passer inaperçues lors d'une étude point par point.

Les schémas d'utilisation de l'enregistreur X.Y et de l'analyseur multicanaux (utilisé en multiéchelle) sont indiqués Fig.(II.4). Le point délicat est que l'une des informations, envoyée en X (V_{e1}), est à 2000 V par rapport à la masse. Dans les deux cas, le générateur de tension en dents de scie qui commande la variation de la tension V_{e1} est porté à 2000 V.

II.6. REMARQUES CONCERNANT LES MESURES

De façon générale, les mesures sont délicates à réaliser, car les conditions d'évaporation du métal ne sont pas toujours constantes. D'autre part l'existence simultanée de hautes températures et de tensions élevées est assez mal supportée par les isolants, des courants de fuite importants pouvant apparaître, parfois même de courts claquages, qui sont autant de facteurs d'instabilité. Dans le meilleur des cas, on n'échappe pas au fait qu'au cours du fonctionnement les isolants se recouvrent assez rapidement d'une fine pellicule métallique, perturbant les potentiels établis dans la source. Celle-ci doit donc être soumise à de fréquents et fastidieux nettoyages.

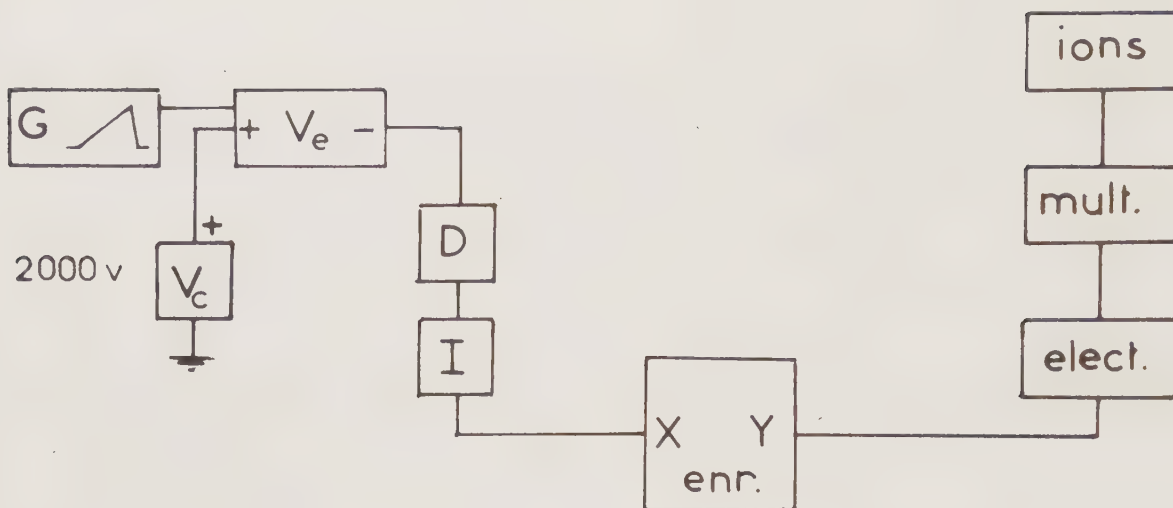


Fig. II.4. Dispositif d'enregistrement des courbes d'ionisation.

G : Générateur de tension en dents de scie
 V_e : tension d'accélération des électrons
 D : diviseur de tension
 mult : multiplicateur d'électrons
 V_c : tension cage
 I : inversion
 élect: électromètre à lame vibrante

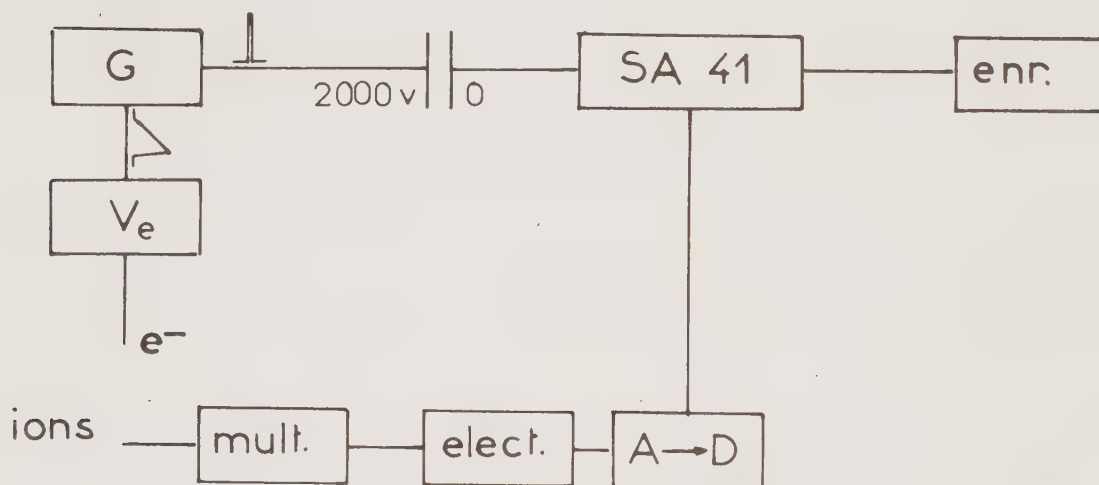


Fig. II.4. Utilisation d'un analyseur multicanaux (SA 41)

A - D : convertisseur analogique-digital

Les autres abréviations sont les mêmes que ci-dessus

a) Problème des gaz résiduels

Le pompage est assuré par deux pompes secondaires à diffusion d'huile (600 l/s et 150 l/s), reliées aux enceintes par l'intermédiaire de pièges à azote liquide. La pression est mesurée par une jauge à ionisation et le pompage primaire est assuré par des pompes à palettes. Par suite du dégazage, de bonnes conditions de pression résiduelle étant longues à obtenir à haute température, le système de pompage muni d'un remplissage automatique d'azote liquide fonctionne en permanence.

Le spectre du gaz résiduel indique, à chaud, la présence de nombreux hydrocarbures. Leur élimination est longue et les conditions expérimentales convenables ne sont obtenues qu'après plusieurs jours de pompage et de chauffage continus. La transformation de l'appareil, dans le but de le rendre étuvable et équipé de pompes "propres", trop coûteuse, n'a pu être réalisée. Cependant, dans la plupart des cas, l'absence d'étuvage ne s'est manifestée que par une plus longue attente des bonnes conditions de mesure. En général, la mesure des ions peu chargés, abondants, n'a pas été perturbée par les ions provenant du résiduel. Les ions très chargés d'autre part, apparaissant pour de faibles valeurs non entières de $\frac{M}{q}$, ont été facilement séparés par le spectromètre. Dans les cas intermédiaires, les mesures ont été faites, soit en utilisant un isotope de l'élément étudié, soit en tenant compte du résiduel, soit n'ont pu être faites à cause de la contribution relativement trop importante de l'ion du gaz résiduel de même $\frac{M}{q}$.

b) Mesure des abondances

La section efficace d'ionisation à une énergie donnée est, dans notre type d'appareil, liée au courant ionique par la relation

$$I^+ = \rho \cdot L \cdot k_1 \cdot k_2 \cdot I_{e1} \cdot \sigma(E)$$

ρ = densité du gaz dans la région d'ionisation

L = longueur du parcours des électrons

I_{el} = intensité du courant électronique

k_1 = coefficient caractérisant l'extraction et la transmission des ions

k_2 = coefficient lié au gain du multiplicateur d'électrons.

ρ , L et I_{el} peuvent être déterminés avec une certaine précision. k_1 est, en général, tout à fait inconnu, de sorte que l'on ne peut effectuer avec ce type de spectromètre que des mesures relatives de section efficace. Si le courant collecté correspond à un ion de charge donnée on obtiendra des sections efficaces partielles. Si la mesure du courant ionique est faite avec une cage de Faraday, la section efficace totale sera $\sigma_T = \sum_n n \sigma_n$. Si on a utilisé un multiplicateur d'électron, on aura $\sigma_T = \sum_n \sigma_n$, chaque σ_n ayant été obtenu en tenant compte du gain du multiplicateur pour l'ion de charge donnée.

Deux types de discriminations essentielles existent donc dans notre appareil : au niveau du multiplicateur et au niveau du facteur de collection*. La discrimination sur le multiplicateur d'électrons provient de ce que le gain varie avec la vitesse et la masse de l'ion incident. Pour un numéro atomique donné et une tension fixe d'accélération des ions, les ions très chargés seront fortement surestimés par rapport à l'ion de charge 1. Schram et coll (45), dans un travail très détaillé sur ce problème, ont notamment montré que le facteur de surestimation pouvait être aussi élevé que 3,3 (A^{6+}/A^+) et même 4,3 (Kr^{8+}/Kr^+).

Il était généralement admis que k_1 , bien qu'inconnu, permettait des mesures relatives de sections efficaces. Ceci

* Dans notre cas, la variation du courant d'émission (au maximum 20 %), lorsque l'énergie des électrons varie dans un large domaine, peut modifier légèrement la loi de décroissance de la section efficace. Dans l'étude des lois de décroissance (Chap. III.5), nous avons toujours normalisé nos résultats, à la variation en fonction de l'énergie des électrons, de la section efficace de l'argon bien connue depuis les travaux de Schram (36).

TABLEAU II.1

Comparaison des abondances relatives des ions multiplement chargés de l'argon pour une énergie des électrons de 2 KeV

	2+/1+	3+/1+	4+/1+	5+/1+
Faible transmission				
Gaudin et H (34)	$5,7 \cdot 10^{-2}$	$1,1 \cdot 10^{-2}$	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-4}$
Schram (36)	$5,3 \cdot 10^{-2}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$2,3 \cdot 10^{-3}$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
Transmission 100 %				
Van der Wiel (46)	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$

TABLEAU II.2

Comparaison des abondances relatives des ions multiplement chargés de Ne, Ar, et Kr pour une énergie des électrons de 2 KeV

Néon		Argon		Krypton	
Ce travail	Van der Wiel (46)	Ce travail	Van der Wiel (46)	Ce travail	Van der Wiel (47)
$\frac{2+}{1+}$ $5,9 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$8,4 \cdot 10^{-2}$	$8,8 \cdot 10^{-2}$	$13,2 \cdot 10^{-2}$	$13,7 \cdot 10^{-2}$
$\frac{3+}{1+}$ $4,2 \cdot 10^{-3}$	$4,9 \cdot 10^{-3}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	$10 \cdot 10^{-2}$	$10,4 \cdot 10^{-2}$
$\frac{4+}{1+}$ $2,9 \cdot 10^{-4}$	$3,6 \cdot 10^{-4}$	$5,4 \cdot 10^{-3}$	$6,7 \cdot 10^{-3}$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	$3,07 \cdot 10^{-2}$
$\frac{5+}{1+}$		$1 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,05 \cdot 10^{-2}$
$\frac{6+}{1+}$				$3,3 \cdot 10^{-3}$	$3,92 \cdot 10^{-3}$
$\frac{7+}{1+}$				$7 \cdot 10^{-4}$	

suppose naturellement que k_1 est identique pour toutes les espèces chargées à extraire de la source. Dans des travaux récents, Van der Wiel et coll (46,47), utilisant un spectromètre à transmission égale à 100 %, ont montré que cette supposition était fausse. Le tableau II.1 compare les mesures de Schram (35,36) et celles de Van der Wiel. On constate que les ions de charge élevée sont fortement sous-estimés par les appareils à faible coefficient de transmission, le facteur de sous-estimation pouvant atteindre 4.

Il semble donc très difficile d'obtenir des mesures convenables en présence de ces deux types de discrimination. Le facteur de sous-estimation lié à l'extraction et à la transmission paraissant impossible à atteindre précisément, nous avons abandonné l'idée d'obtenir autre chose qu'un ordre de grandeur des sections efficaces.

Cependant, il est remarquable de constater que les deux facteurs principaux de discrimination sont du même ordre de grandeur, et varient en sens inverse. Dans le but de voir lequel était prépondérant, nous avons fait quelques mesures sur les gaz rares, en utilisant le multiplicateur d'électrons, et nous les avons comparées à celles de Van der Wiel. Les résultats apparaissent dans le tableau (II.2). L'accord est excellent, ceci étant tout à fait inespéré, compte tenu de l'importance des facteurs de discrimination.

Nous pensons donc que nos mesures de sections efficaces relatives apportent mieux que l'ordre de grandeur, et que, même entachées d'une erreur de l'ordre de 100 %, elles sont très intéressantes dans le domaine des ions multichargés atomiques, où le nombre de mesures est particulièrement réduit (48,49).

C H A P I T R E I I I

PROCESSUS AUGER SIMPLES

Pour qu'un ion n fois chargé soit produit par effet Auger après une ionisation unique en couche interne, il est nécessaire que l'énergie d'ionisation de l'électron interne soit supérieure au potentiel d'ionisation de l'ion n fois chargé. La Fig.(III.1) représente les énergies des couches profondes et quelques potentiels d'ionisation multiple des éléments jusqu'à $Z = 50$. Cette figure permet de voir rapidement à partir de quelle valeur de Z un ion de charge n pourra être produit par effet Auger à partir d'une ionisation en couche interne X . La condition énergétique que nous venons d'énoncer ne suffit pas en général. Dans le cas des ions de charge supérieure à 2, il importe de voir si une cascade de transitions Auger est possible, en envisageant le bilan énergétique de chacune d'entre elles. Cette condition, purement énergétique, ne permet pas de prévoir l'intensité des transitions.

Dans la courbe d'ionisation, le processus Auger se superposera au processus direct d'éjection des électrons les plus extérieurs. Il apparaîtra ainsi plus ou moins nettement sur la courbe, selon d'une part son importance relative par rapport au processus direct, et d'autre part la valeur relative de l'énergie de la couche interne et du seuil du processus direct (Fig.III.2).

Nous présentons dans ce chapitre, un certain nombre d'anomalies observées sur les courbes d'ionisation, qui sont attribuables à l'effet Auger simple. Nous examinons les cas des ions Ba^{2+} , Sc^{2+} , et Al^{2+} où l'effet Auger est très important, et ceux des ions Mn^{2+} et Cu^{2+} où il apparaît faiblement. Les ions Mn^{4+} et Sc^{3+} seront des exemples dans lesquels le processus supérieur est une cascade de transitions Auger. Enfin, après avoir étudié le cas de l'ion Ga^{2+} , qui montre clairement les limites de la méthode, nous indiquerons quelques résultats concernant la loi



Fig. III.1. Energie de quelques couches internes et énergie d'ionisation double, triple et quadruple jusqu'à $Z = 50$.

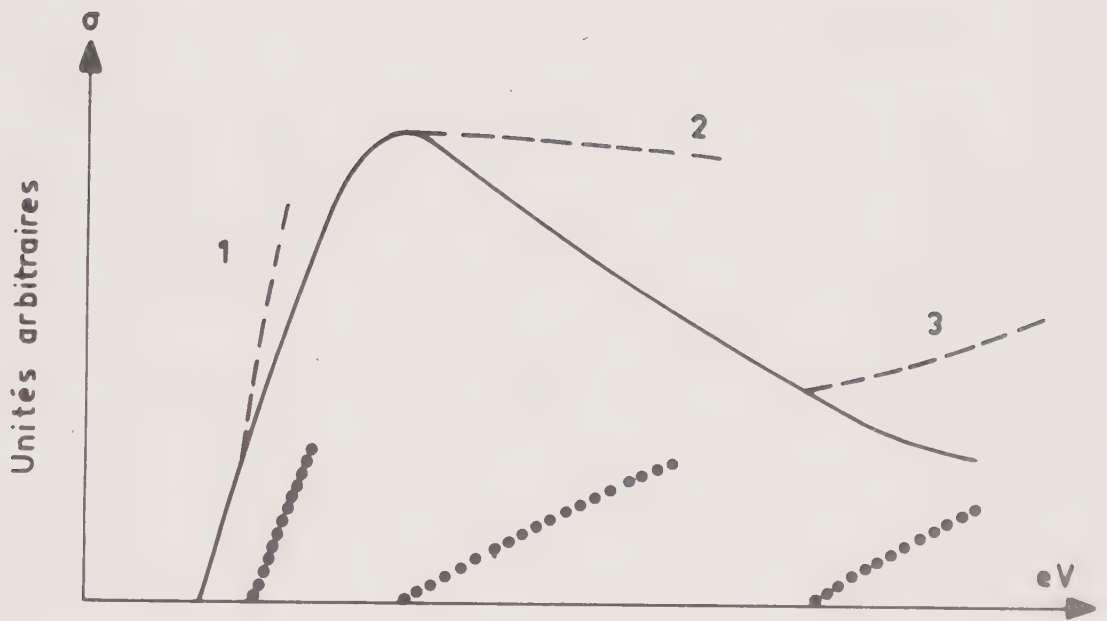


Fig. III.2. Divers types de modifications observées dans les courbes d'ionisation. On a indiqué en traits pleins le processus direct, en pointillés le processus supérieur et en tirets la courbe réellement observée.

de décroissance des sections efficaces des ions deux fois chargés en fonction de l'énergie.

III.1. ETUDE DU BARYUM, DU SCANDIUM ET DE L'ALUMINIUM DEUX FOIS CHARGES

a) Baryum

Les ions deux fois chargés des alcalino-terreux, formés par impact électronique, ont été étudiés depuis une dizaine d'années par plusieurs équipes, au Japon et en URSS (50-55) ainsi qu'au laboratoire (37,38,56). Les courbes d'ionisation font apparaître des changements de pente très nets, attribués à l'effet Auger. Nous avons, pour notre part, mis en évidence, dans la formation de Ba^{2+} , l'existence d'un processus Auger très abondant (57). La courbe d'ionisation de Ba^{2+} est représentée sur la Fig.(III.3). La croissance brutale de la courbe à partir de 21 ± 1 eV est attribuée à la transition Auger $5p-6s6s$, ceci en accord avec la valeur de l'énergie de la couche 5p (20 ± 2 eV), donnée par Krause (58). Cette transition est très intense, et la production d'ions Ba^{2+} par effet Auger est très supérieure au processus direct d'éjection des électrons 6s. L'étude du baryum deux fois chargé faite par Nagata et coll (59), et par Okudaira (54), confirme nos résultats. Ces auteurs observent aussi l'existence d'un processus Auger vers 20 eV.

Nous avons rassemblé dans le tableau III.1 les différents processus Auger observés dans les ions deux fois chargés des alcalino terreux. Ces transitions Auger sont du type $np-(n+1)s^2$ avec $n = 2,3,4,5$ respectivement pour Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Ba^{2+} .

Les lois de variation de la section efficace en fonction de l'énergie près du seuil, ont été étudiées théoriquement par Zannier (60) et Geltman (61). Ces auteurs indiquent que pour un ion n fois chargé, la loi près du seuil sera

$$\sigma^{n+} \propto (E - E_{\text{seuil}})^n$$

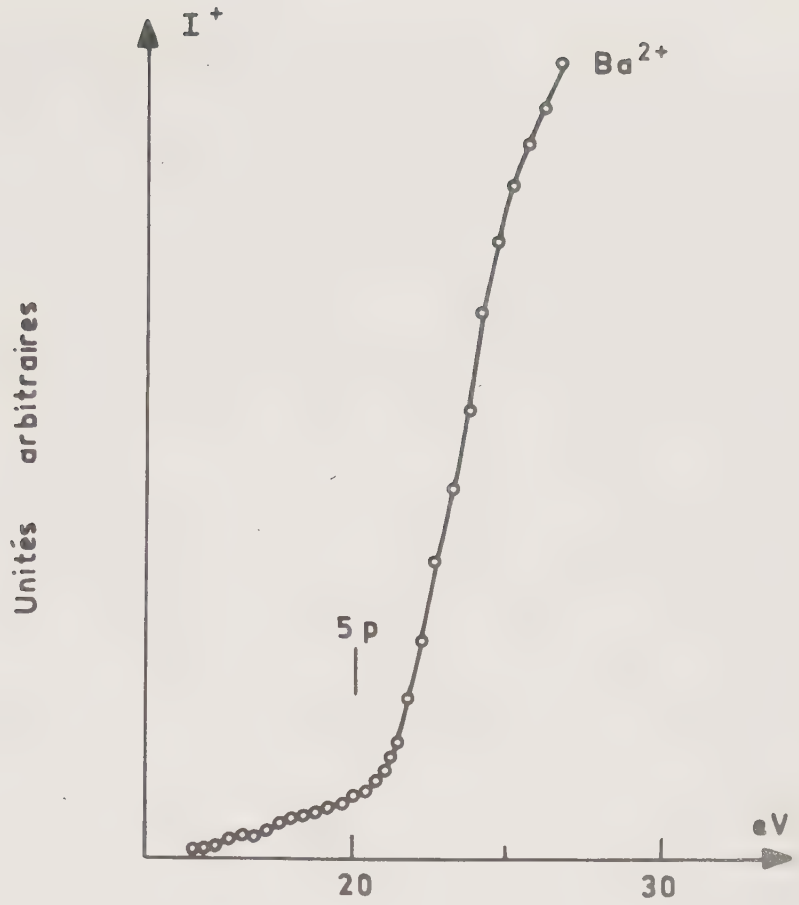


Fig. III.3. Effet Auger dans l'ion Ba^{2+} .

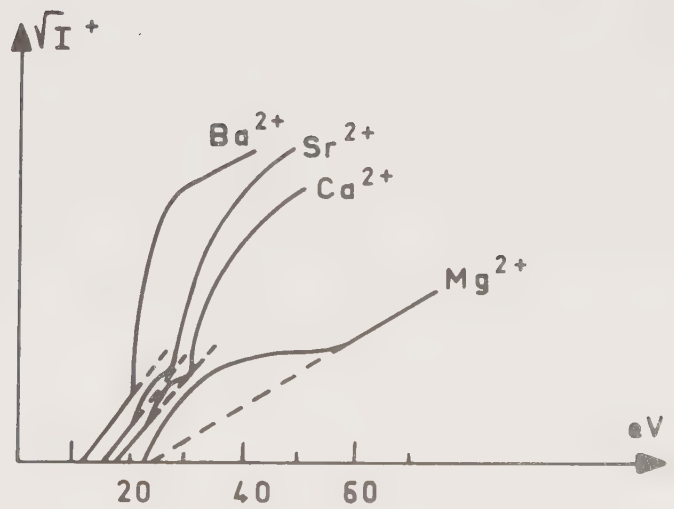


Fig. III.4. Courbes $I^+ = f(E)$ pour Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} (d'après réf. 54).

TABLEAU III.1

Processus Auger dans les ions doublement chargés des alcalino-terreux et quelques éléments du groupe III

Elément	Seuil du processus	E_{np} eV	Transition Auger responsable
Mg	55^a ; 55^b	$E_{2p} = 54^{g,h}$	2p-3s3s
Ca	30^c ; 30^a 75^c	$E_{3p} = 28^h$	3p-4s4s ?
Sr	$25,5^d$; 28^e	$E_{4p} = 22; 23^{g,h}$	4p-5s5s
Ba	21 ± 1^f 20^e	$E_{5p} = 20^g$	5p-6s6s
Al	79	$E_{2p} = 77^{g,h}$	2p-MM
Sc	33	$E_{3p} = 33^{g,h}$	3p-3dN
Ga	pas de changement de pente, mais forme a- normale de la courbe	$E_{3p} = \begin{cases} 113 \\ 115^{g,h} \end{cases}$	3p-3dN

a : réf. 51

b : réf. 52

c : réf. 37

d : réf. 56

e : réf. 59

f : réf. 57

g : réf. 58

h : réf. 63

Ces lois ont été vérifiées par un grand nombre d'expérimentateurs. Pour une ionisation double, on s'attend donc à une variation quadratique en fonction de l'excès d'énergie par rapport au seuil. La Fig.(III.4) représente les courbes $\sqrt{I^+} = f(E)$ tracées par Okudaira (54) pour les alcalino-terreux. La loi de seuil est bien suivie pour les ions Ba^{2+} , Ca^{2+} et Sr^{2+} , bien que pour Sr^{2+} et Ca^{2+} d'autres structures dues à la préionisation (voir Chap.V) viennent compliquer la figure. Le cas du Mg^{2+} semble moins clair, le processus direct étant superposé à une structure fort importante due sans doute à la préionisation. Toutefois, comme suggéré par Fiquet Fayard (37), et comme le montre le tableau (III.1), le processus à 55 eV est dû à une transition Auger $2p-3s3s$. La variation quadratique de la somme des processus au delà de 55 eV nous semble tout à fait fortuite, et nous pensons que l'interprétation faite par Okudaira, consistant à considérer le processus au delà de 55 eV comme le processus direct, est, pour le moins, peu convaincante. Un autre argument en faveur de l'effet Auger, s'il en était besoin, provient de la comparaison de la forme de la courbe et de la position du maximum de Mg^{2+} , à la courbe d'ionisation que nous avons obtenue pour Al^{2+} (62), atome de numéro atomique suivant (Fig.III.5). Le maximum de la courbe correspondant au processus direct est atteint, pour Al^{2+} , à une énergie de l'ordre de deux fois le potentiel d'ionisation. Pour Mg^{2+} , le maximum apparaît pour 12 fois le potentiel d'ionisation. Cette valeur, surprenante, est cependant tout à fait normale dans l'hypothèse de l'effet Auger, et tout à fait comparable aux valeurs que l'on peut obtenir pour Ba^{2+} , Ca^{2+} et Sr^{2+} , dont on sait qu'ils sont abondamment produits par effet Auger.

b) Scandium

La structure externe du scandium ($Z = 21$) est $\dots 3p^6 3d 4s^2$. L'énergie de la couche 3p : 33 ± 2 eV (58,63) est supérieure au potentiel d'ionisation double : 19,45 eV (64). La production de l'ion Sc^{2+} par effet Auger après une ionisation en couche 3p est donc à priori possible. La Fig.(III.6) montre sur la courbe

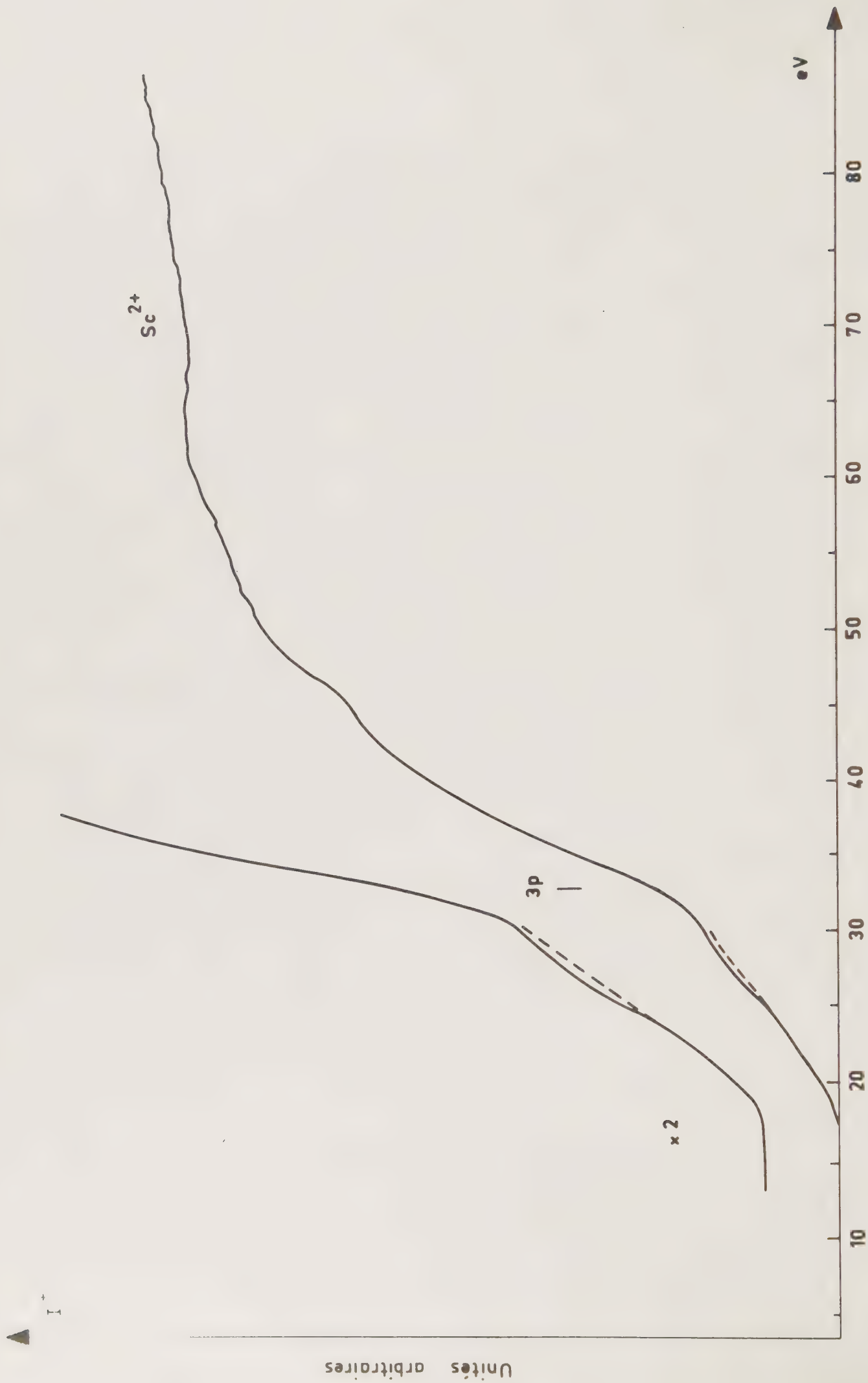


Fig. III.6. Effet Auger et structures dans la courbe d'ionisation de Sc^{2+} .

d'ionisation de Sc^{2+} un changement de pente brutal, analogue à ce qui est observé pour les éléments du groupe II. Le seuil de ce processus est 33 ± 1 eV et nous l'attribuons à la transition Auger $3p-3dN$ ou $3p-NN$. La transition $3p-3dN$, transition de Coster Kronig, est certainement la plus probable. La courbe de Sc^{2+} montre aussi d'autres structures que nous présenterons dans le chapitre V.

c) Aluminium

La structure de l'aluminium ($Z = 13$) est $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p$. Comme on peut le prévoir par l'examen de la Fig.(III.1), la production de Al^{2+} est possible par effet Auger à partir d'une ionisation primaire en couche $2p$. La Fig.(III.5) représente les résultats obtenus (62). La courbe d'ionisation présente deux maximums, le changement de pente survenant à 79 ± 1 eV. Nous attribuons le deuxième maximum à la transition Auger $2p-MM$, le seuil observé étant compatible avec les valeurs de l'énergie E_{2p} données par Krause (58) et par Lotz (63) : 77 ± 2 eV.

Cette transition Auger est en tous points comparable à celles observées pour les éléments du groupe II et pour le scandium. L'allure de la courbe d'ionisation est cependant fort différente, car l'énergie de la couche $2p$ se situe beaucoup plus loin du seuil, au delà du maximum du processus direct.

III.2. ETUDE DES IONS DEUX FOIS CHARGES DU CUIVRE ET DU MANGANESE

Ces éléments ont la structure suivante :



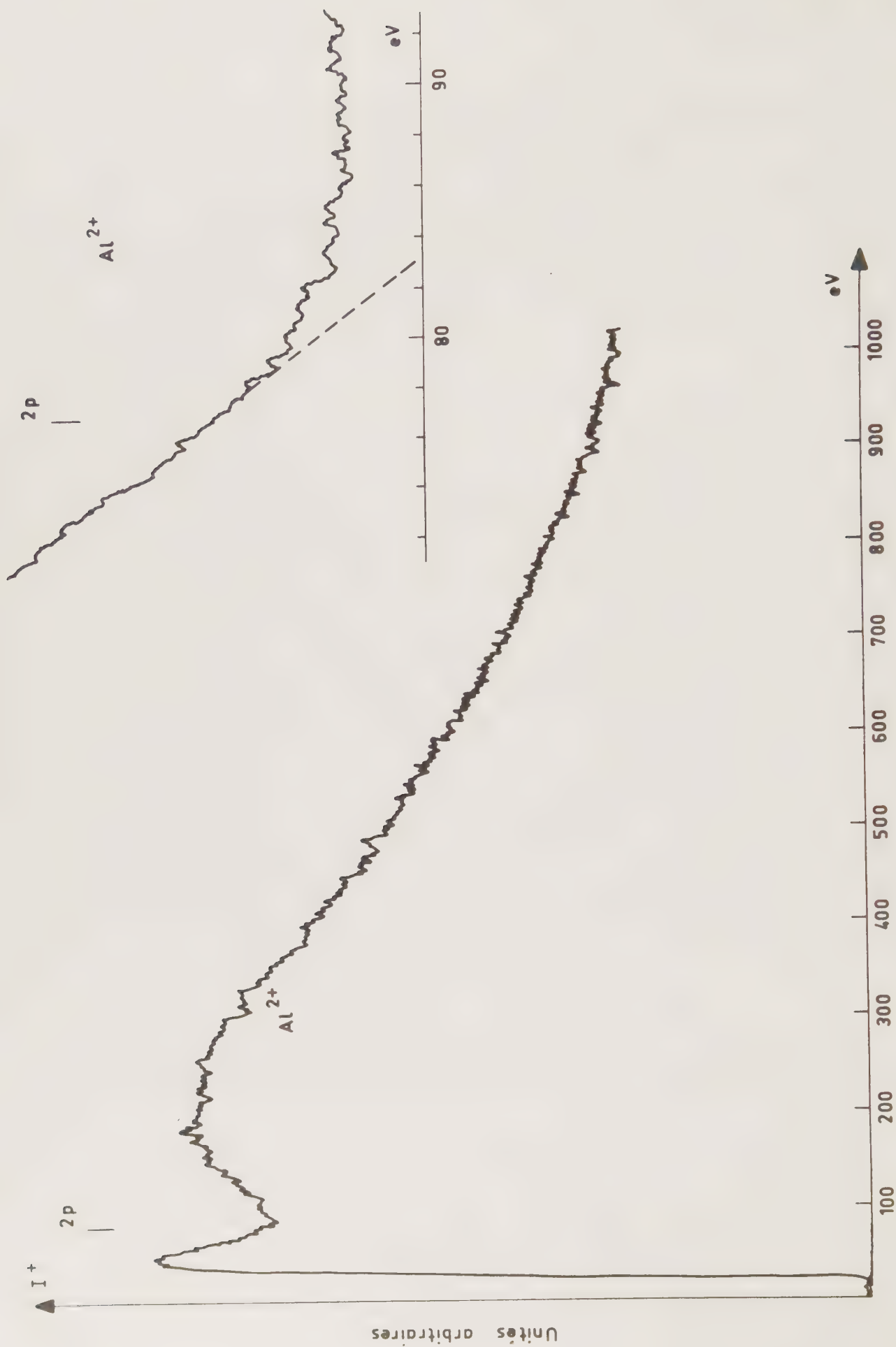


Fig. III.5. Courbe d'ionisation de Al^{2+} et détail du changement de pente.

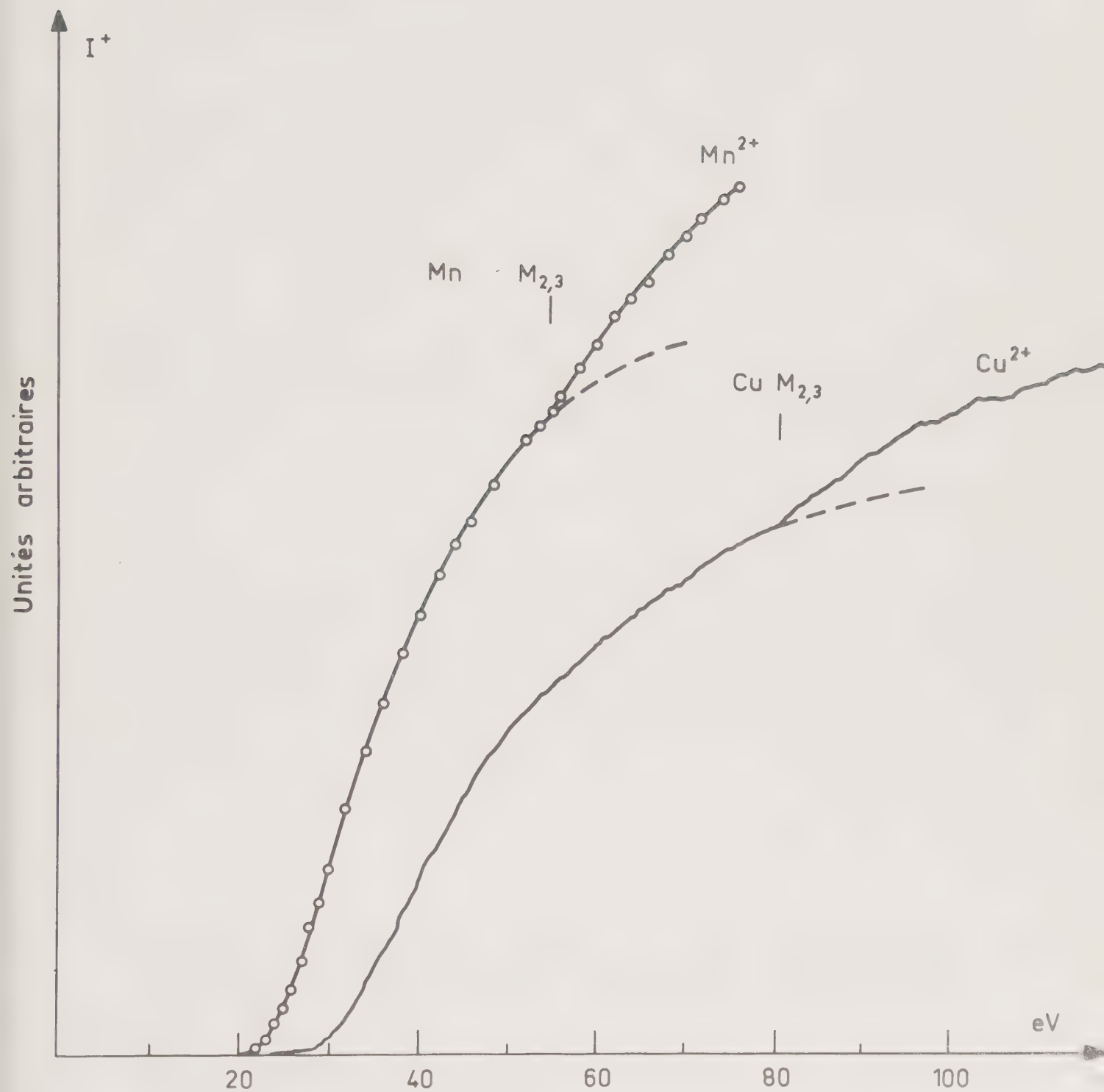


Fig. III.7. Courbes d'ionisation des ions Cu^{2+} et Mn^{2+} au voisinage de la couche $M_{2,3}$.

Les courbes des ions Cu^{2+} et Mn^{2+} (65) font apparaître un processus Auger (Fig.III.7). Celui-ci, plus faible que pour les éléments du groupe II.A, apparaît de plus un peu plus loin du seuil, dans la partie fortement croissante de la courbe. Il est par conséquent beaucoup moins visible. Le processus supérieur apparaît à 55 ± 1 eV pour l'ion Mn^{2+} et à 80 ± 1 eV pour l'ion Cu^{2+} . L'énergie de la couche 3p pour ces deux atomes est (58, 63)

$$\text{Cu} : 80 \text{ eV } (^2\text{P}_{3/2}) ; 82 \text{ eV } (^2\text{P}_{1/2})$$

$$\text{Mn} : 53 \text{ eV } (^2\text{P}_{3/2}) ; 55 \text{ eV } (^2\text{P}_{1/2})$$

Ceci indique donc que nous observons une ionisation primaire en couche 3p. Les transitions suivantes sont donc responsables du processus supérieur observé :

$$\begin{array}{l} 3p-3d3d \\ \text{ou} \quad 3p-3d4s \end{array}$$

Ces transitions, de Coster-Kronig, sont possibles énergétiquement pour les deux atomes; elles sont par conséquent très probables. Notons que l'ion Mn^{2+} peut aussi être formé après la transition 3p-4s4s, qui est aussi permise énergétiquement, mais dont la probabilité est certainement plus faible que celle des transitions de Coster-Kronig. Une analyse des électrons Auger, ou un calcul théorique, permettrait de préciser le processus supérieur de formation de Cu^{2+} et Mn^{2+} .

III.3. ETUDE DES IONS TROIS FOIS CHARGES DU SCANDIUM ET QUATRE FOIS CHARGES DU MANGANESE

Nous avons jusqu'ici interprété des structures intervenant dans les courbes d'ionisation d'ions deux fois chargés. L'interprétation fait appel à une seule transition Auger, dont le bilan énergétique est aisément évaluable. Pour obtenir des ions de charge supérieure à deux, il faudra faire intervenir

une cascade de transitions Auger. L'évaluation du bilan énergétique est beaucoup plus délicate, les transitions finales se faisant dans un atome plusieurs fois ionisé en couche interne et externe^{*}.

Dans quelques cas simples, le mécanisme proposé semble très probable, notamment pour Mn^{4+} et Sc^{3+} (Fig.III.8). Pour ces deux ions, l'abondance du processus supérieur est faible par rapport au processus direct, et chaque courbe est le résultat d'un grand nombre de mesures.

La courbe du manganèse quatre fois chargé a été obtenue point par point alors que, dans le cas de Sc^{3+} , elle a été directement enregistrée. Les changements de pente sont observés pour 400 ± 5 eV (Sc^{3+}) et 660 ± 15 eV (Mn^{4+}), et ils sont attribués à une ionisation primaire en couche 2p. On a en effet (58) :

$$\text{Scandium } E_{2p}^{\text{Sc}} = 402 \text{ eV } ({}^2P_{3/2}) ; 407 \text{ eV } ({}^2P_{1/2})$$

$$\text{Manganèse } E_{2p}^{\text{Mn}} = 645 \text{ eV } ({}^2P_{3/2}) ; 656 \text{ eV } ({}^2P_{1/2})$$

Nous proposons pour la formation de Sc^{3+} la cascade de transitions Auger suivante (nous indiquons les transitions Auger successives, l'état final de l'ion étant précisé à la fin de la cascade) :

$$\left\{ \begin{array}{l} 2p-3s3p \\ 3s-3d4s \text{ donnant } \text{Sc IV KL } 3s^2 3p^5 4s \end{array} \right.$$

* L'excès d'énergie au cours de la transition Auger A-BC est calculé par la relation $E_A - E_B - E_C^B$ où E_A et E_B sont connues dans l'atome neutre. L'énergie d'ionisation d'un électron C dans un atome déjà ionisé en B n'est en général pas connue. Une approximation fréquente est de considérer que $E_C^B = E_C$ dans l'atome de numéro atomique (Z+1). Cette approximation est d'autant meilleure que B est beaucoup plus profond que C. Dans les autres cas $E_C(Z+1)$ est une limite supérieure de l'énergie E_C^B . Chaque transition est calculée dans l'atome neutre alors qu'en fin de cascade ces transitions ont lieu dans un ion plusieurs fois chargé et les estimations du bilan énergétique sont douteuses. Nous n'avons donc indiqué, dans les mécanismes proposés, que des cascades où interviennent des transitions fortement "exothermiques" (l'électron Auger emporte beaucoup d'énergie).

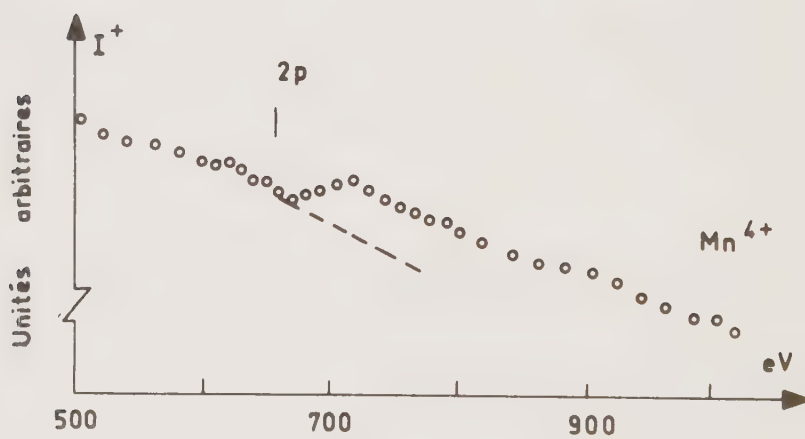
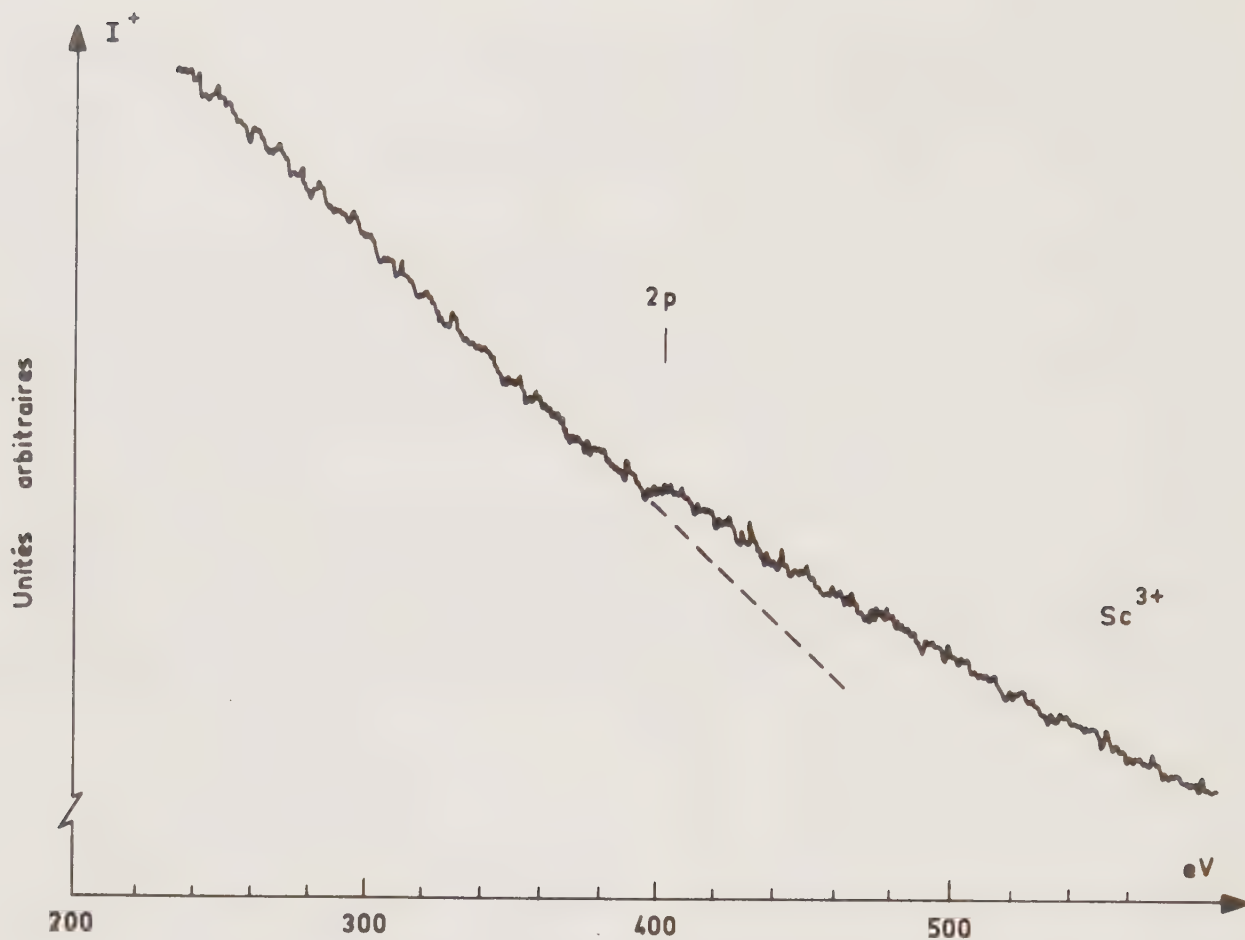
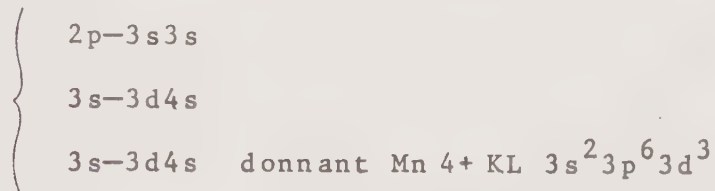


Fig.III.8. Détails des courbes d'ionisation de Sc^{3+} et Mn^{4+} près de l'énergie de la couche $3p$.

Nous n'avons pas retenu dans ce schéma la transition $3p-3d4s$, qui est apparue très importante dans la production de Sc^{2+} . En effet, elle est faiblement exothermique dans l'atome neutre, et probablement impossible dans l'atome déjà ionisé en couche $3s$.

Le processus Auger conduisant à Mn^{4+} pourrait être le suivant après une ionisation en couche $2p$:



La cascade de transitions Auger écrite ici indique simplement la possibilité énergétique d'obtenir l'ion quatre fois chargé à partir d'une ionisation en couche $2p$. D'autres cascades sont possibles, et sans connaître les probabilités de transition, il serait vain de vouloir proposer un mécanisme précis. Dans le cas présent, de plus, la transition $2p-3s3s$ est très fortement exothermique (460 eV environ), et il n'est pas exclu qu'un électron supplémentaire soit éjecté au cours de la transition, contribuant aussi à la formation de Mn^{4+} (voir Chap.IV.5).

III.4. ETUDE DU GALLIUM DEUX FOIS CHARGE

La courbe d'ionisation de l'ion Ga^{2+} a été représentée sur la Fig.(III.9) avec celle de Al^{2+} . Les deux courbes sont normalisées au maximum, de façon à favoriser leur comparaison. Aucun changement de pente n'apparaît pour Ga^{2+} . Si l'ion Ga^{2+} n'était produit que par le processus direct, la loi suivie en fonction de l'énergie des électrons devrait être comparable à la loi suivie par le processus direct de formation de Al^{2+} , dont la structure externe est très voisine. ($Ga(Z = 30) KLM 4s^2 4p$). La forme de la courbe paraît donc anormale, le maximum s'étendant sur plus de 150 eV, et la décroissance à haute énergie

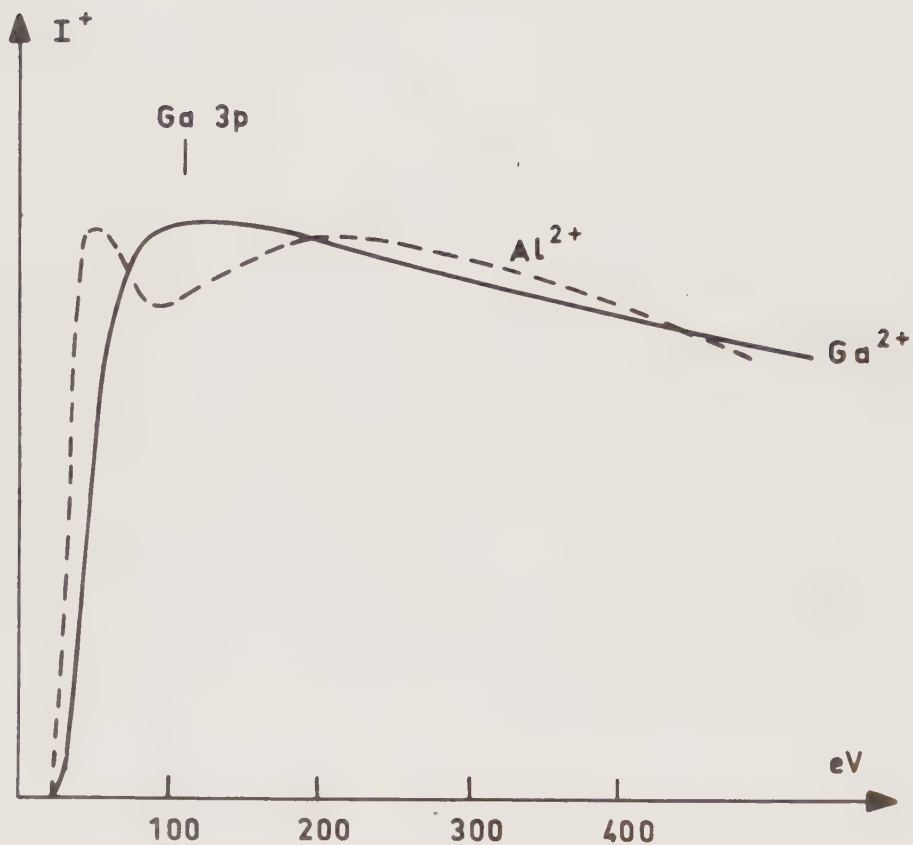


Fig.III.9. Comparaison des courbes d'ionisation de Al^{2+} et Ga^{2+} . La courbe de Al^{2+} est indiquée en tirets.

étant fort lente. Cette décroissance, de même type que celle de Al^{2+} , est en faveur de l'existence d'un effet Auger. La transition responsable serait du type

$$3p-3dN \quad \text{ou} \quad 3p-NN.$$

L'énergie de la couche 3p est 113 eV ($^2P_{3/2}$) ; 115 eV ($^2P_{1/2}$) (58).

Cette valeur de 113 eV situe l'éventuel changement de pente précisément au niveau du maximum du processus direct, c'est-à-dire dans une situation très défavorable à sa détection. Dans ces conditions, l'existence de l'effet Auger se manifeste seulement par une modification de la loi de décroissance. Un argument supplémentaire en faveur de l'effet Auger est apparu sur la courbe d'ionisation de Ga^{3+} (mise en évidence de la transition Auger double, Chap. IV § 2), qui nous a permis de conclure sans aucune restriction à la formation de Ga^{2+} par la transition 3p-3dN (Coster Kronig).

En l'absence de changement de pente net, des modifications importantes de l'allure générale de la courbe d'ionisation ont permis à Ziesel (56) dans les cas des ions Kr^{3+} , Rb^{3+} et Sr^{3+} , de conclure à l'existence d'un processus Auger. L'étude des ions produits par impact photonique sur les gaz rares, a permis de confirmer l'interprétation faite pour le krypton (32).

L'étude du gallium deux fois chargé indique clairement les limites de la méthode que nous avons utilisée. Les processus supérieurs, pour pouvoir être détectés, doivent, d'une part apporter une contribution qui ne soit pas trop faible devant le processus direct, d'autre part ne pas apparaître dans les régions où la section efficace du processus direct ne varie pas linéairement.

Dans le cas des ions deux fois chargés, l'étude de la loi de décroissance à haute énergie peut apporter des informations supplémentaires.

III.5. LOI DE DECROISSANCE DES SECTIONS EFFICACES DES IONS DEUX FOIS CHARGES EN FONCTION DE L'ENERGIE DES ELECTRONS INCIDENTS

Les travaux de Monahan et Stanton (66,67), de Schram (35,68), de Fiquet-Fayard et coll (69,70) ont montré que les ions simplement chargés formés par impact d'électrons d'énergie élevée ($E > 500$ eV) suivaient une loi du type

$$\sigma_{1+} \propto E^{-1} \text{ Log } BE$$

conformément à ce que prévoit l'approximation de Born. Cette loi a été vérifiée pour un grand nombre d'hydrocarbures et pour de nombreux atomes, gaz rares et vapeurs métalliques*. Les valeurs de B apparaissent comme étant de l'ordre de grandeur de l'inverse du potentiel d'ionisation de l'atome.

Selon les mêmes auteurs, la section efficace d'ionisation double suivrait à haute énergie une loi du type

$$\sigma_{2+} \propto E^{-1}.$$

Les divergences importantes apparues dans les expériences sur l'ionisation double ont été interprétées par Fiquet-Fayard (69) à la lumière de l'effet Auger. Les résultats présentés dans ce chapitre ont permis de montrer que deux processus peuvent contribuer à la formation d'ions doublement chargés :

- Le processus direct correspondant à l'éjection de deux électrons externes par interaction directe avec l'électron incident. Ce processus suit une loi en E^{-1} .
- Le processus Auger, où l'acte primaire est l'éjection d'un électron. Ce processus suit la loi des ionisations simples : $E^{-1} \text{ Log } BE$.

* Le magnésium paraît être une exception à cette loi, en tous cas jusqu'à 2000 eV (70)

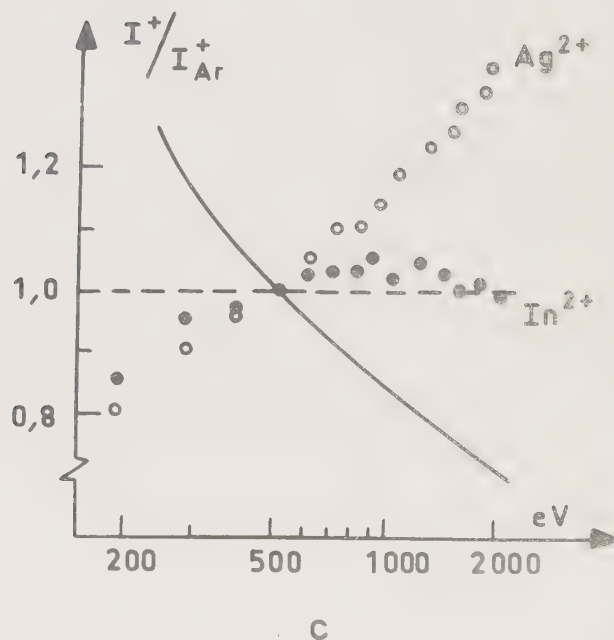
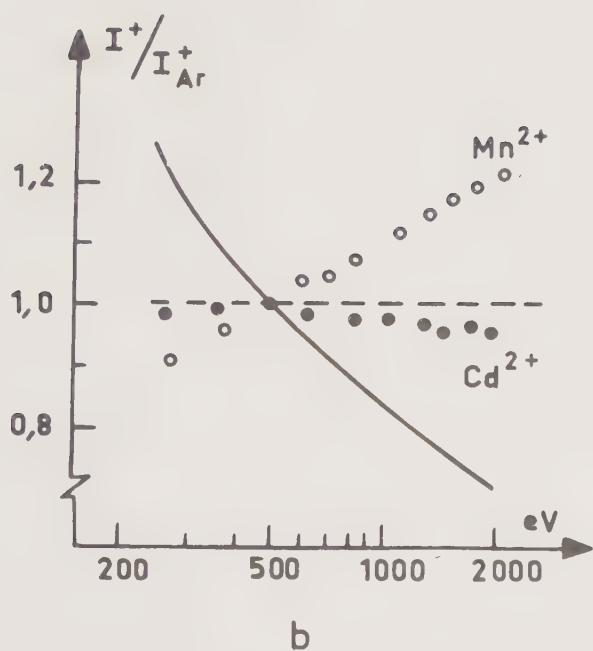
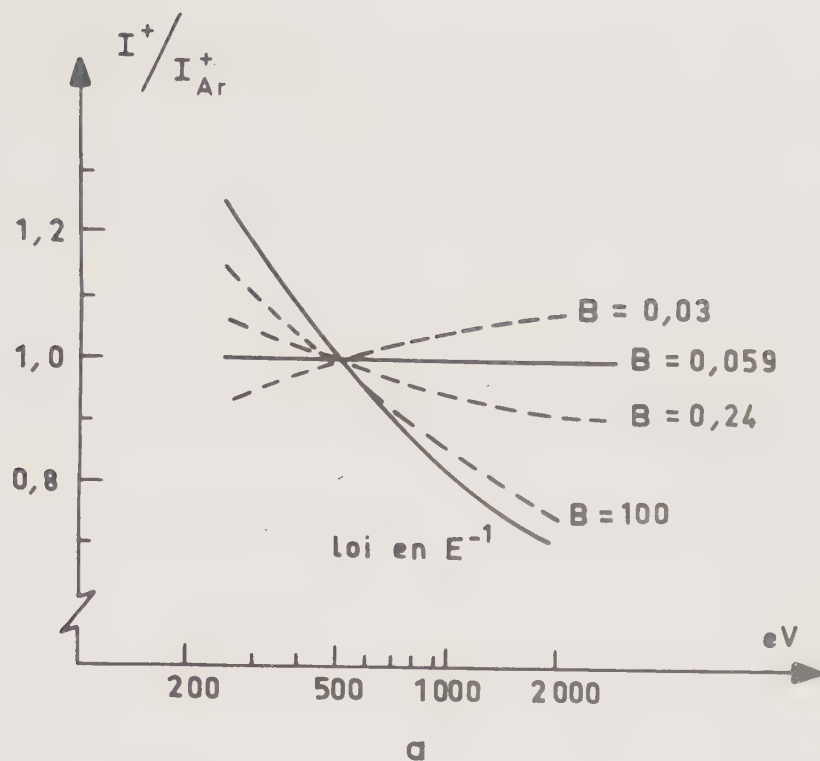


Fig. III.10. Courbes d'ionisation normalisées à celles de l'argon.

a : formes de courbes obtenues pour diverses valeurs de B .

b et c : lois de décroissance suivies par les ions Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ag^{2+} et In^{2+} .

La superposition de ces deux mécanismes et leur importance relative, vont déterminer des types de décroissances variables entre les deux lois ci-dessus, celles-ci apparaissant comme des cas limites lorsque l'un des processus sera largement prépondérant.

Dans le cas de He^{2+} , où aucun effet Auger n'est possible, Schram (35) a montré que la loi en E^{-1} était bien suivie jusqu'à $E = 18 \text{ KeV}$. Par contre, pour Na^{2+} , formé abondamment par effet Auger, la décroissance suivie est du type $E^{-1} \text{ Log BE}$, en tout cas jusqu'à 2000 eV (70).

En nous appuyant sur ces 2 lois, nous avons cherché quel était le type de décroissance suivi par quelques ions doublement chargés où l'effet Auger, quoique possible, n'apparaissait pas, ou était peu visible sur la courbe d'ionisation. Pour s'affranchir des problèmes de modifications de la loi de décroissance propres à notre appareil, liés à la variation du courant d'émission lorsque l'énergie des électrons varie beaucoup, nous avons présenté nos résultats normalisés par rapport à l'argon. La courbe de A^+ et celle du métal deux fois chargé sont enregistrées simultanément. Les résultats donnés sont les rapports $I_{M^{2+}} / I_{A^+}$ normalisés à 1 à 500 eV . Nous avons représenté sur la figure (III.10a), à côté de la loi en $E^{-1} \text{ Log BE}$ suivie par l'argon ($B = 0,059$) (36), d'autres décroissances de même type pour différentes valeurs de B , ainsi que la loi en E^{-1} caractéristique de l'ionisation double directe.

Les résultats obtenus pour In^{2+} , Cd^{2+} et Ag^{2+} , ions pour lesquels l'effet Auger n'apparaît pas sur la courbe d'ionisation (voir appendice I), et pour Mn^{2+} , où une faible structure existe (Fig.III.7), sont représentés Fig.(III.10b et c). Les ions étudiés ne suivent pas la loi de l'ionisation double directe, indiquant donc la contribution très importante du processus Auger. Bien entendu, cette méthode ne peut être utilisée seule pour la mise en évidence d'un processus Auger, car elle ne permet pas d'obtenir le seuil du processus et par conséquent ne peut pas conduire à son identification.

C H A P I T R E I V

PROCESSUS AUGER ET EJECTIONS SUPPLEMENTAIRES

Comme nous venons de le montrer, de nombreuses anomalies des courbes d'ionisation sont interprétables par effet Auger simple : transition unique ou cascade de transitions. Dans d'autres cas, l'interprétation se heurte à des difficultés qui sont de deux types :

- Le seuil du processus observé ne correspond à aucune énergie d'ionisation en couche interne de l'atome neutre.
- Le seuil correspond à une ionisation en couche interne, mais il n'existe aucune cascade de transitions Auger pouvant conduire à l'ion de charge observé, parce que l'une des transitions est impossible énergétiquement, soit à cause de valeurs défavorables pour l'énergie des orbitales, soit à cause du nombre insuffisant d'électrons externes. En effet, les premières transitions Auger épuisent les électrons externes, et les suivantes doivent alors faire intervenir des électrons plus liés.

On peut d'ailleurs imaginer des cas où ces deux types de difficultés se présentent simultanément. Pour résoudre les problèmes posés dans les cas précédents, on est amené à envisager l'existence d'éjections supplémentaires d'électrons. Pour le premier type, l'éjection de un ou plusieurs électrons aura lieu au cours de l'ionisation primaire; on a affaire alors à une ionisation primaire multiple. Le seuil de ce processus se situe évidemment à une énergie plus élevée que l'énergie d'ionisation simple. L'autre cas est celui dans lequel un électron supplémentaire est éjecté au cours de la transition Auger ; il s'agit alors d'une transition Auger double, le seuil de ce processus étant identique à celui de la transition Auger simple.

A l'aide de ces hypothèses, on peut rendre compte de façon satisfaisante de la majorité de nos observations. Néanmoins, un

certain nombre de structures, notamment dans l'argon et le scandium (Chap.V), restent encore complètement inexplicées.

Nous exposerons dans ce chapitre le cas des ions 3 fois chargés de l'aluminium, qui nous permettra de prouver de façon claire l'existence des deux types d'éjection supplémentaire. Nous présenterons ensuite quelques anomalies observées pour d'autres métaux dont l'interprétation nécessite d'invoquer des ionisations additionnelles. Nous discuterons enfin le phénomène dit de "shake off", responsable de certaines éjections supplémentaires, et en particulier des satellites observés dans les spectres de fluorescence X et d'électrons Auger.

IV.1. IONS TROIS FOIS CHARGES DE L'ALUMINIUM

Nous avons pu mettre en évidence dans l'aluminium deux fois chargé ($\text{Al } Z = 13 \text{ KL } 3s^2 3p$) la transition Auger $2p\text{--}MM$ (Fig.III.5), après qu'elle ait été observée par Kaneko (50) pour le magnésium ($Z = 12$). L'intérêt tout particulier de l'aluminium provient du fait qu'à partir d'une ionisation en couche $2p$, on peut, non seulement former Al^{2+} par effet Auger, mais aussi Al^{3+} (Fig.III.1). En effet, les potentiels d'apparition des ions Al^{2+} et Al^{3+} sont, d'après Moore (64), respectivement 24,81 eV et 53,25 eV, l'énergie d'ionisation en couche $2p$ étant, suivant Krause (58), 77 ± 2 eV.

La possibilité de former l'ion Al^{3+} par effet Auger à partir de la couche $2p$ apparaît toute formelle connaissant la structure électronique de l'aluminium. En effet, après une transition Auger $2p\text{--}3s3s$ ou $2p\text{--}3s3p$, aucune autre transition ne peut se produire puisqu'il ne reste qu'un seul électron M. La formation d'ions à partir de la couche $2p$ semble donc être limitée à Al^{2+} . Ceci n'est pas contradictoire avec les arguments énergétiques présentés plus haut, car l'électron Auger emporte l'excès d'énergie. Il est donc clair que si l'ion Al^{3+} est formé après

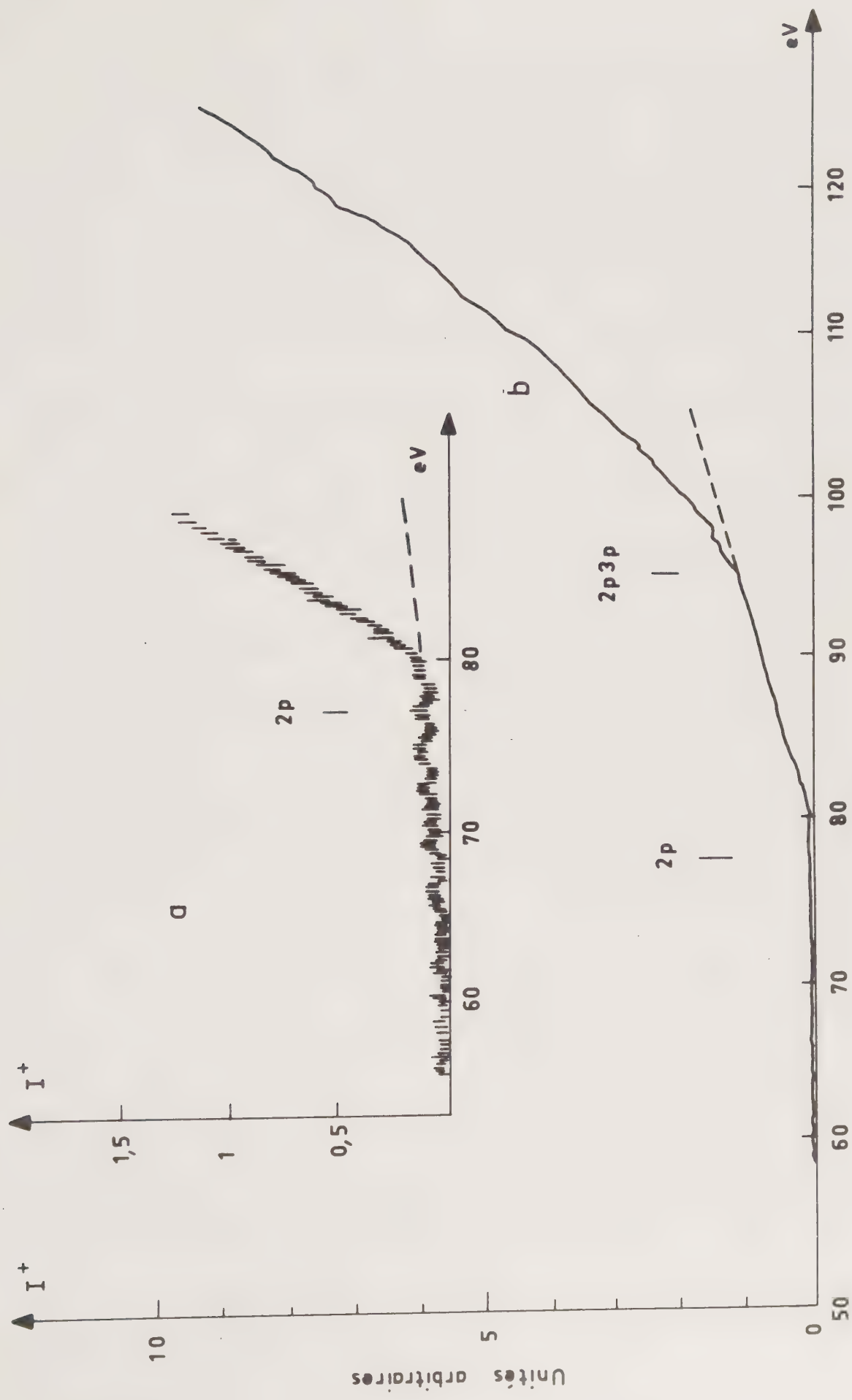


Fig. IV.1. Courbe d'ionisation de Al^{3+} . Les processus supérieurs apparaissent sur la partie (b) de la figure. Le processus direct est plus visible sur la partie (a).

ionisation primaire en couche 2p, il faudra obligatoirement invoquer une éjection supplémentaire, soit au cours de l'acte primaire, soit au cours de la transition Auger, elle-même, ces deux types de processus étant distingués par leur seuil. Nous avons donc étudié soigneusement la courbe d'ionisation de l'ion Al^{3+} , dans le but de mettre en évidence l'un ou l'autre de ces processus. La figure (IV.1) représente nos observations. Il est clair que 3 types de mécanismes contribuent à la formation de l'aluminium trois fois chargé :

- Le processus direct, d'arrachement simultané des 3 électrons, dont le seuil est 53,25 eV (64).
- Une transition Auger, dont le seuil apparaît pour 80 ± 1 eV, ce qui correspond à l'énergie d'ionisation en couche 2p. On a donc forcément affaire à une transition Auger double 2p—MMM.
- Une transition Auger dont le seuil est 94 ± 2 eV, l'acte primaire étant une ionisation primaire double 2pM. La transition est donc du type 2pM—MMM.

Les deux types d'éjections supplémentaires sont donc observés. Dans le dernier cas, des calculs faits par A. Sureau^{*}, en utilisant une méthode Hartree-Fock, donnent pour divers états ioniques de l'aluminium les énergies suivantes (par rapport à l'état fondamental de Al I) :

Al II	$2p^5 3s^2 3p$	80,5 eV	(E_{2p})
Al III	$2p^5 3s^2$	96,1 eV	(E_{2p3p})
Al III	$2p^5 3s 3p$	101,5 eV	(E_{2p3s})

L'ionisation primaire double 2pM est donc une ionisation 2p3p. On constate que le processus direct est très faible par rapport aux deux autres modes de production de Al^{3+} et nous avons eu quelques difficultés à le mettre en évidence. Pour une énergie

^{*} Laboratoire de Chimie Physique, Faculté des Sciences de Paris.
(calculs non encore publiés)

égale à 120 eV, la répartition entre les contributions des différents mécanismes s'établit comme suit :

* Processus direct	~ 11 %
* Transition Auger double	~ 31 %
* Ionisation primaire double	~ 58 %

L'examen des lois de seuil suivies par les processus supérieurs confirme les mécanismes proposés. En effet, on s'attend comme prévu par Geltman (61) (Chap.III.1), à ce que les lois suivies près du seuil soient :

- Une loi du type $\sigma \propto (E-E_0)^3$ pour le processus direct
- Une loi linéaire $\sigma \propto (E-E_0)$ pour la transition Auger double puisque l'acte primaire est une ionisation simple.
- Une loi quadratique $\sigma \propto (E-E_0)^2$ pour la transition Auger après une ionisation primaire double.

Nous n'avons pas pu vérifier la loi de variation du processus direct, ce dernier étant trop faible. Par contre, les deux processus supérieurs suivent bien les lois prévues.

En comparant, par extrapolation sur les courbes d'ionisation, les abondances des ions produits par effet Auger dans les cas de Al^{2+} et Al^{3+} , nous avons pu estimer la probabilité de transition Auger double. Pour $E = 90$ eV, on trouve 6 %. A 120 eV, la probabilité d'ionisation primaire double a été évaluée à 11 %. La probabilité de la transition Auger double a été évaluée à 90 eV parce que cette valeur de l'énergie était commode. Cependant, cette probabilité est indépendante de l'énergie des électrons incidents. En effet, la transition simple et la transition double ont pour acte primaire une ionisation simple, elles suivent par conséquent la même loi en fonction de l'énergie. Pour cette même raison, la probabilité d'ionisation double primaire va varier avec l'énergie. En fait, s'il s'agit d'un phénomène de shake-off, cette probabilité devrait devenir rapidement constante pour une énergie égale à 2 ou 3 fois l'énergie seuil. Malheureusement, l'extrapolation qui serait nécessaire sur les courbes

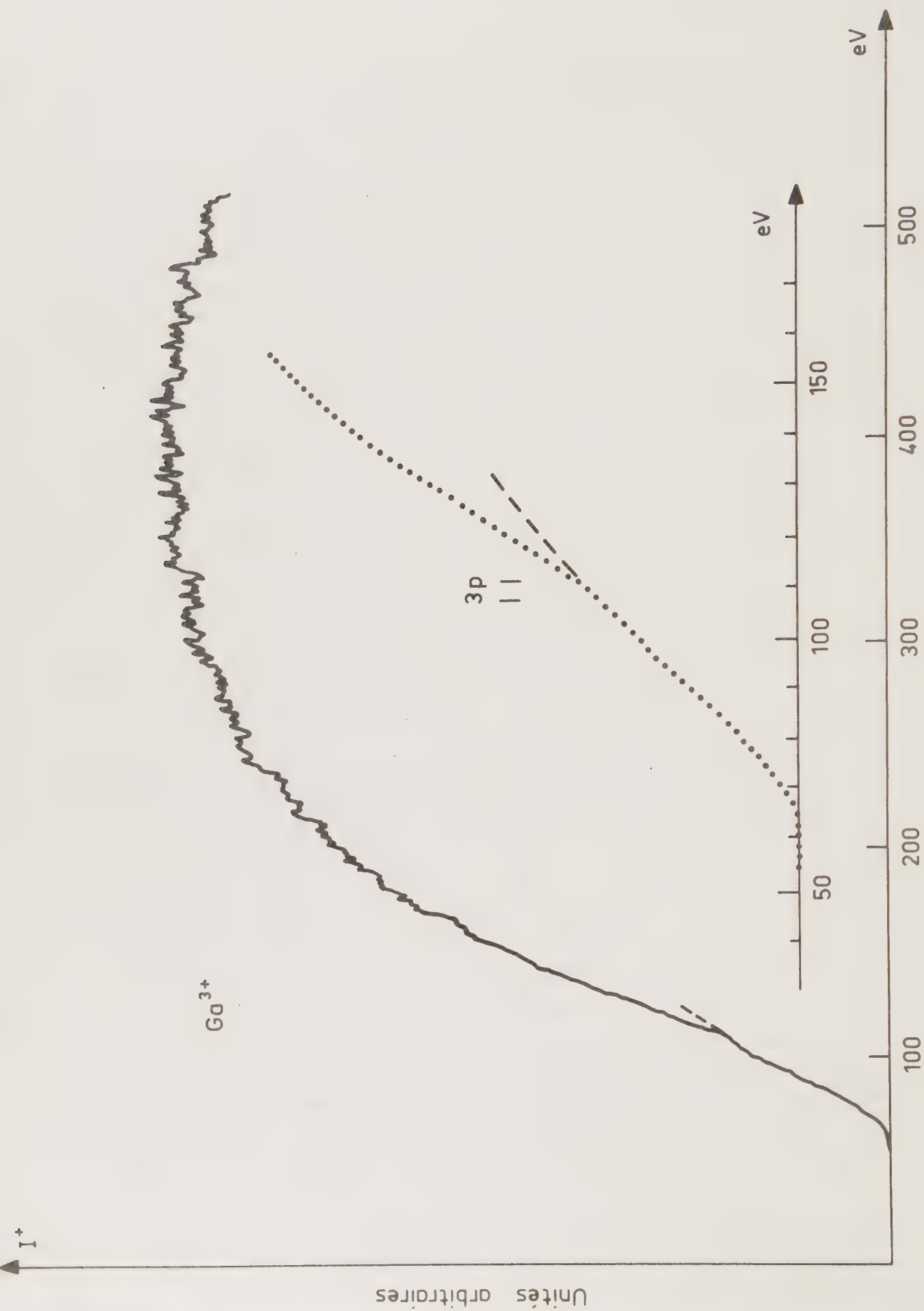


Fig. IV.2. Courbe d'ionisation de Ga^{3+} et détails près de l'énergie de la couche 3p.

d'ionisation est beaucoup trop hasardeuse pour donner une valeur intéressante. On peut voir à titre de comparaison dans le tableau (IV.1, page 89) les probabilités de transitions Auger doubles connues, calculées à partir des spectres d'électrons Auger des gaz rares.

Nous avons donc, dans le cas de l'aluminium, mis en évidence de façon indubitable l'existence d'une transition Auger double et d'une ionisation primaire double. Nous avons utilisé ces interprétations pour expliquer un grand nombre de structures que nous avons observées sur d'autres vapeurs métalliques. Cependant, tous les phénomènes étudiés ne sont pas aussi limpides que ceux mis en évidence pour l'aluminium, les interprétations étant rendues plus difficiles et moins précises.

IV.2. ETUDE DU GALLIUM TROIS FOIS CHARGE

L'analogie de structure électronique entre le gallium ($Z = 31$ KL $3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p$) élément du groupe III, et l'aluminium, permet de penser que des effets comparables à ceux observés sur Al^{2+} et Al^{3+} peuvent exister pour Ga^{2+} et Ga^{3+} , des transitions Auger de même type étant possibles énergétiquement. On a en effet pour les potentiels d'ionisation double et triple, respectivement 26,51 eV et 57,21 eV (64), l'énergie d'ionisation E_{3p} étant 109 eV ($^2P_{3/2}$) et 113 eV ($^2P_{1/2}$) (58). La forme de la courbe d'ionisation de Ga^{2+} (Fig.III.8) nous a autorisé, bien qu'aucun changement de pente n'apparaisse, à supposer l'existence d'une transition Auger $3p-3dN$ ou $3p-3d3d$. Cette interprétation est confirmée par l'observation d'un changement de pente situé à 115 ± 3 eV sur la courbe de Ga^{3+} (Fig.IV.2). L'énergie du seuil de ce processus indique qu'il s'agit d'une ionisation primaire en couche $3p$. La cascade de transitions Auger qui peut conduire à l'ion Ga^{3+} serait :

$3p-3d4s$

suivie de $3d-4s4p$.

La deuxième transition écrite est endothermique de quelques eV dans l'atome neutre, et est par conséquent impossible. Ceci montre bien que la seule considération de l'énergie E_{3p} et du potentiel d'ionisation triple du gallium, qui permettait de conclure à l'existence d'un effet Auger, est insuffisante. Nous avons affaire ici, comme dans le cas de Al^{3+} , à une transition Auger double du type $3p-NNN$ ou $3p-3dNN$, cette dernière étant certainement la plus probable. Nous n'avons malheureusement pas pu connaître la probabilité d'éjection supplémentaire, puisque la contribution de la transition simple n'apparaît pas nettement sur la courbe de l'ion Ga^{2+} . La comparaison des comportements des courbes d'ionisation de Ga^{3+} et Al^{3+} conduit aux constatations suivantes :

- Le processus Auger double conduisant à Ga^{3+} semble beaucoup moins abondant que le processus direct, au moins pour les faibles énergies. Il semble que le processus direct soit probablement plus important que dans le cas de Al^{3+} , à cause notamment de la présence d'états excités de Ga^{3+} du type :

$$\left\{ \begin{array}{l} KL 3s^2 3p^6 3d^9 4s \\ \quad " \quad " \quad 3d^9 4p \end{array} \right.$$

qui sont proches du seuil d'ionisation triple. Ces états sont formés, non pas en arrachant les 3 électrons les plus externes, mais en arrachant 2 électrons externes plus un électron d ; la présence de 10 électrons d rend ces processus très importants.

- La transition Auger après ionisation primaire double, si elle existe, donne une contribution trop faible pour être observée. Ceci est assez surprenant car ce processus semblait être le plus important dans la formation de Al^{3+} .

IV.3. ETUDE DES IONS In^{7+} , Ag^{7+} et In^{8+}

Les structures électroniques de l'indium et de l'argent sont :

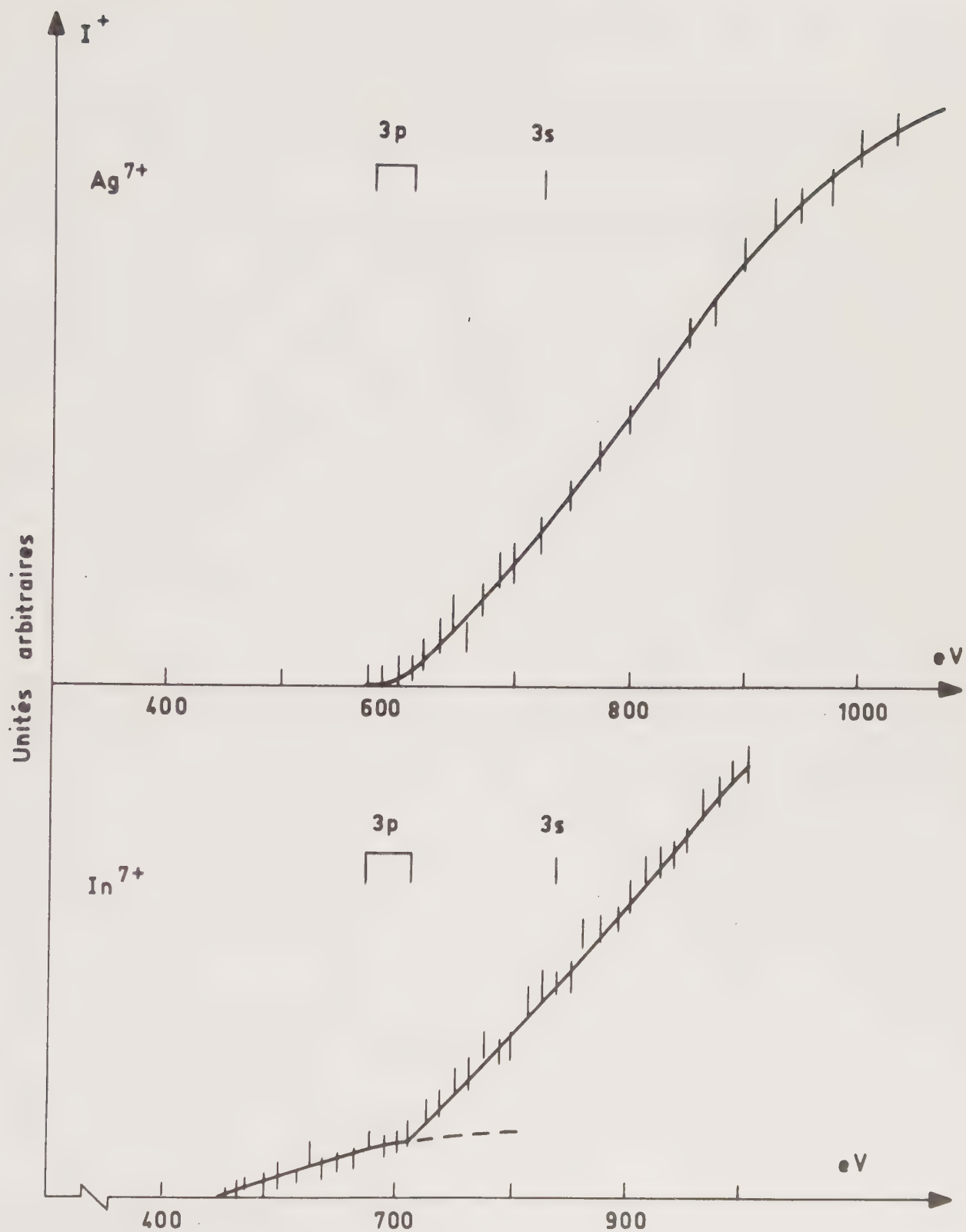
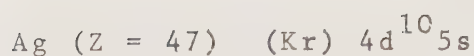


Fig. IV.3. Evidence de la formation de In^{7+} et Ag^{7+} à partir d'une ionisation en couche 3p.



Les ions très chargés de ces éléments de numéros atomiques voisins présentent une grande analogie quant à leurs processus de formation.

La figure (IV.3) présente les courbes d'ionisation près du seuil pour Ag^{7+} et In^{7+} . Le changement de pente très net qui apparaît à 710 ± 15 eV est attribué à un processus conduisant à l'ion de charge 7, après une ionisation initiale en couche 3p ($E_{3p}^{\text{In}} = 709$; 671) (58). Le processus direct formant Ag^{7+} est trop faible pour être observé et l'ion apparaît pour une énergie de 600 ± 15 eV, indiquant donc, cette fois aussi, une ionisation primaire en couche 3p ($E_{3p}^{\text{Ag}} = 610$; 579) (58). L'ensemble des courbes d'ionisation de l'argent et de l'indium (appendice I) montre bien, par la position des divers maxima, qu'aucune confusion ne peut être faite entre processus direct et processus supérieur - en particulier pour Ag^{7+} .

La cascade optimum, c'est-à-dire qui conduit à l'ion de charge la plus élevée à partir d'une ionisation en couche 3p peut s'écrire, en utilisant des transitions Auger comparables pour les deux éléments,

Argent	Indium
3p-3d4p	3p-3d4p
3d-4s4s	3d-4s4s
4s-4d4d	4s-4d4d
4s-4d4d	4s-4d4d
4p-4d5s	4p- $\begin{cases} 4d5s \\ 4d5p \end{cases}$

conduisant à $\text{Ag}^{6+}[\text{Kr}]4d^5$

conduisant à $\text{In}^{6+}[\text{Kr}]4d^7$

Toutes ces transitions ont été choisies fortement exothermiques dans l'atome neutre (au moins 50 eV), de façon à avoir quelques chances de se produire dans l'atome plusieurs fois ionisé en couche interne. Il ressort de ces schémas qu'on ne peut pas rendre

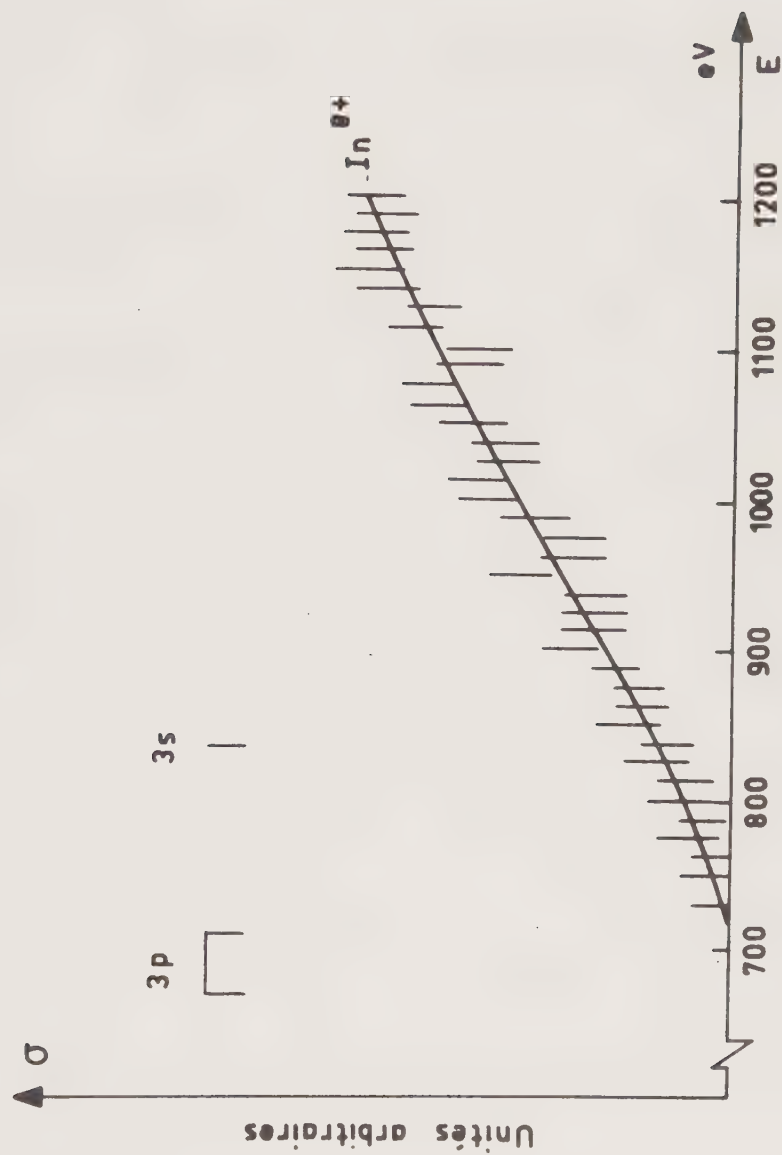
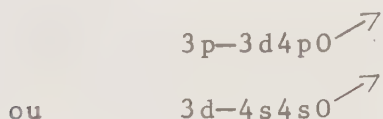


Fig. IV.4. Courbe d'ionisation de In^{8+} .

compte d'une charge aussi élevée que 7, par une cascade de transitions Auger consécutive à une ionisation en couche 3p. Il y a donc une éjection supplémentaire au cours du processus conduisant aux ions Ag^{6+} et In^{6+} . Nous pensons que cette éjection aura lieu au cours de l'une des transitions Auger très exothermiques



dans lesquelles les électrons 4p et 4s peuvent emporter environ 150 eV et 180 eV, créant ainsi une variation brutale d'écran, et autorisant le "shake-off" d'électrons externes.

Le processus Auger se produisant après ionisation en couche 3p, sans invoquer d'éjection supplémentaire, apparaît sur la courbe d'ionisation de Ag^{6+} et In^{6+} (Fig.IV.6 et 7). En comparant, sur les courbes de Ag^{6+} et Ag^{7+} , l'abondance des ions formés par effet Auger à partir de la couche 3p, nous avons donc pu obtenir une probabilité globale d'éjection supplémentaire. Par extrapolation à 1000 eV, on obtient $0,25 \pm 0,10$ (indium) et $0,22 \pm 0,10$ (argent). La probabilité obtenue est globale, car notre méthode ne permet pas de préciser, dans ce cas, au cours de quel processus un électron supplémentaire sera éjecté. On ne peut notamment pas exclure tout à fait la possibilité d'une ionisation primaire double 3p5p, compte tenu de la précision obtenue sur les seuils. Cependant, le faible écart observé avec les valeurs de l'énergie des couches E_{3p} (notamment la couche M_2 : 709 eV pour l'indium et 610 eV pour l'argent), et la forme des courbes qui présentent près du seuil une variation presque linéaire, nous ont semblé être en faveur de la transition Auger double.

La courbe d'ionisation de In^{8+} , enregistrée dans de très mauvaises conditions de rapport signal/bruit (Fig.IV.4), apporte cependant la preuve de la production de In^{8+} à partir d'une ionisation en couche 3p. Le processus direct est trop faible pour être observé. Il y a donc, dans ce cas, deux éjections supplémentaires au cours de la cascade conduisant à l'ion six fois chargé. La probabilité globale d'éjection double est évaluée à $0,03 \pm 0,02$.

TABLEAU IV.2

Evaluation^(*) de quelques énergies d'ionisation multiple dans Cd, Ag, In

Elément	Ionisation multiple	Energie eV
Cd	3d5s5s	451 ; 458
	3d4d5s	467 ; 475
	3d4d4d	477 <E< 511
	3d4p	481 ; 488
	3d4s	526 ; 533
In	3d5s5p	495 ; 503
	3d5s5s	503 ; 511
	3d4d5p	516 ; 524
	3d4p	559 ; 543
	3d4s	600 ; 592
Ag	3d4d5s	435 ; 429
	3d4d4d	443 ; 452
	3d4p	447 ; 460
	3d4s	490 ; 496

* Un exemple du type d'évaluation faite est donné dans l'appendice II pour le cadmium

La mauvaise qualité de l'enregistrement ne permet pas d'exclure une faible contribution d'un processus à partir d'une ionisation en 3s, de sorte que cette valeur doit être considérée avec prudence.

IV.4. ETUDE DES IONS CINQ ET SIX FOIS CHARGES DE L'ARGENT, DU CADMIUM ET DE L'INDIUM

Ces trois éléments ($Z = 47, 48$ et 49) présentent de grandes analogies, en ce qui concerne l'ionisation en couche interne. Après avoir mis en évidence des processus comparables de formation de In^{7+} et Ag^{7+} (*), nous présentons les résultats obtenus pour les ions de charge cinq et six, qui mettent en relief l'existence d'éjections supplémentaires au cours de l'acte primaire (ionisation primaire multiple).

L'examen des courbes des ions cinq fois chargés (Fig. IV.5,6,7) montre l'existence d'importants processus supérieurs, dont le seuil ne correspond ni à l'énergie d'ionisation E_{3d} ni à l'énergie E_{3p} . Nous interprétons ces processus comme étant des transitions Auger consécutives à une ionisation primaire multiple. Le tableau (IV.2) montre que ce sont les énergies d'ionisation triple qui semblent le mieux correspondre aux seuils observés : $3d5s5s$ pour Cd^{5+} , $3d5s5p$ pour In^{5+} et $3d4d4d$ pour Ag^{5+} .

Les cascades de transitions Auger rendent compte de la charge observée. Il est même possible d'écrire des cascades qui conduisent aux ions six fois chargés.

* Les ions Cd^{7+} et Cd^{8+} n'ont pu être étudiés, car ils sont peu abondants et se trouvent, dans le spectre de masse, superposés à des ions du résiduel difficiles à éliminer complètement.

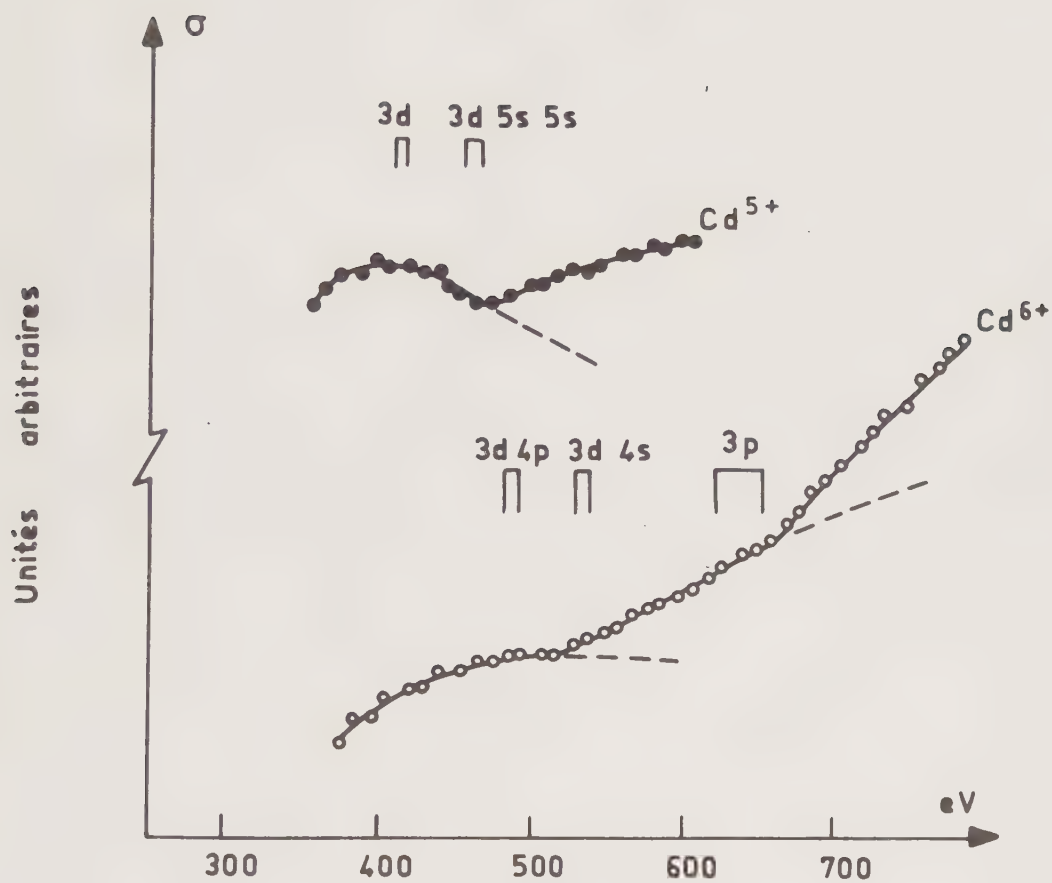


Fig. IV.5. Ionisation primaire simple et multiple en couche profonde pour Cd^{5+} et Cd^{6+} .

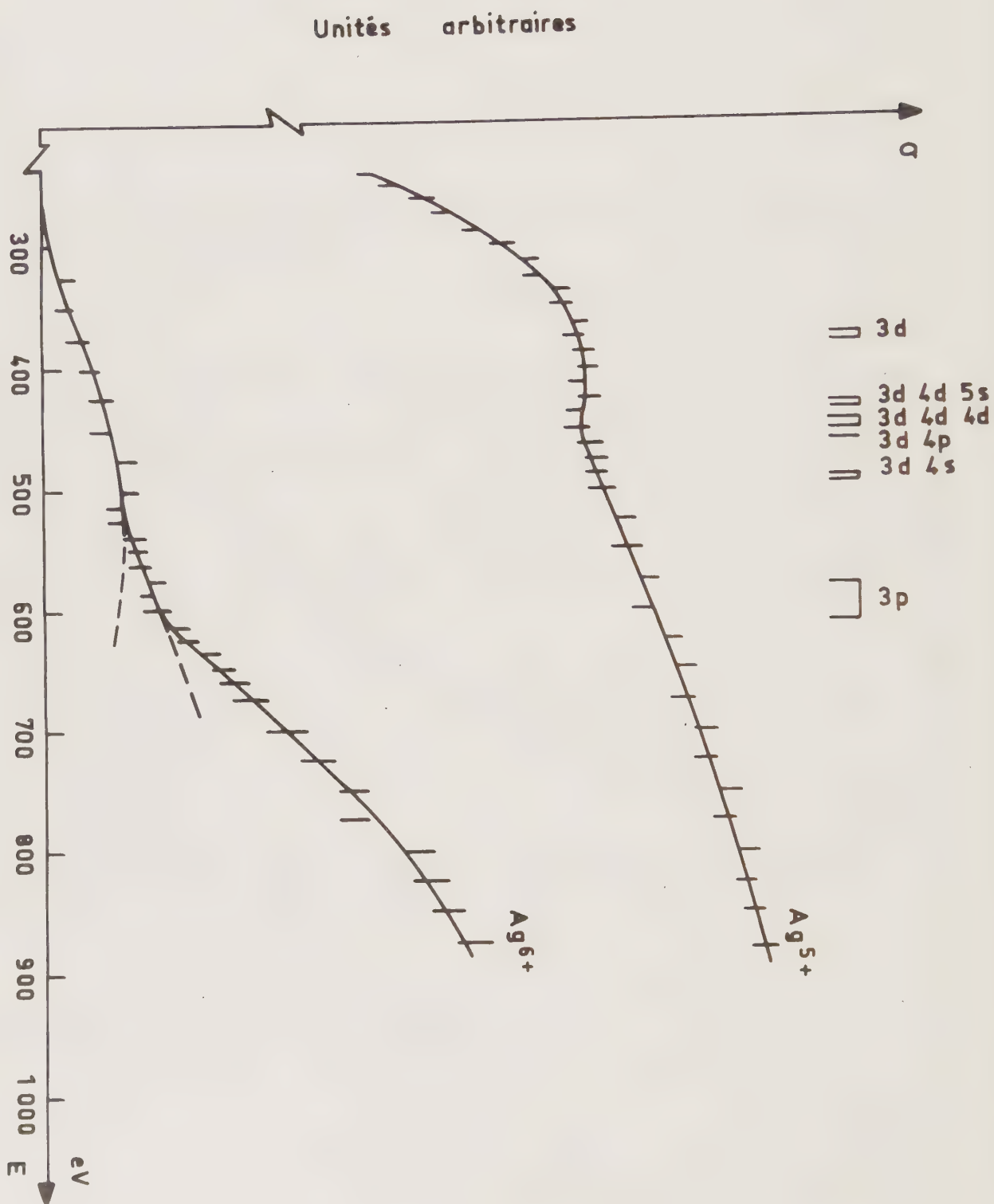


Fig. IV.6. Ionisation primaire simple et multiple en couche profonde pour Ag^{5+} et Ag^{6+} .

On aura ainsi pour le cadmium :

$$3d5s5s-4s4s5s5s$$

$$4s-4d4d$$

$$4s-4d4d$$

état final Cd^{6+} KLM $4s^2 4p^6 4d^6$.

Pour l'indium:

$$3d5s5p-4s4s5s5p$$

$$4s-4d4d$$

$$4s-4d5s$$

conduisant à l'ion In^{6+} KLM $4s^2 4p^6 4d^7$.

On aurait une cascade analogue pour l'argent après une ionisation triple conduisant à Ag^{6+} . A partir d'une ionisation double $3d4p$ la séquence suivante conduira à Ag^{6+} :

$$3d4p-4s4s4p$$

$$4s-4d4d$$

$$4s-4d4d$$

$$4p-4d5s$$

Nous n'avons pas pu obtenir les diverses probabilités d'éjections supplémentaires, car aucun changement de pente n'apparaît dans les courbes des ions quatre fois chargés, au niveau de la couche 3d. Il est probable que le processus direct masque le processus supérieur.

L'ionisation primaire multiple apparaît aussi sur les courbes des ions six fois chargés de la triade Ag, Cd, In (Fig. IV.5,6,7). Il s'agit ici essentiellement d'ionisations primaires doubles (tableau IV.2), du type $3d4p$ pour les cas des ions du cadmium et de l'indium, et vraisemblablement de type $3d4s$ pour l'argent, bien que l'accord soit médiocre entre l'estimation de

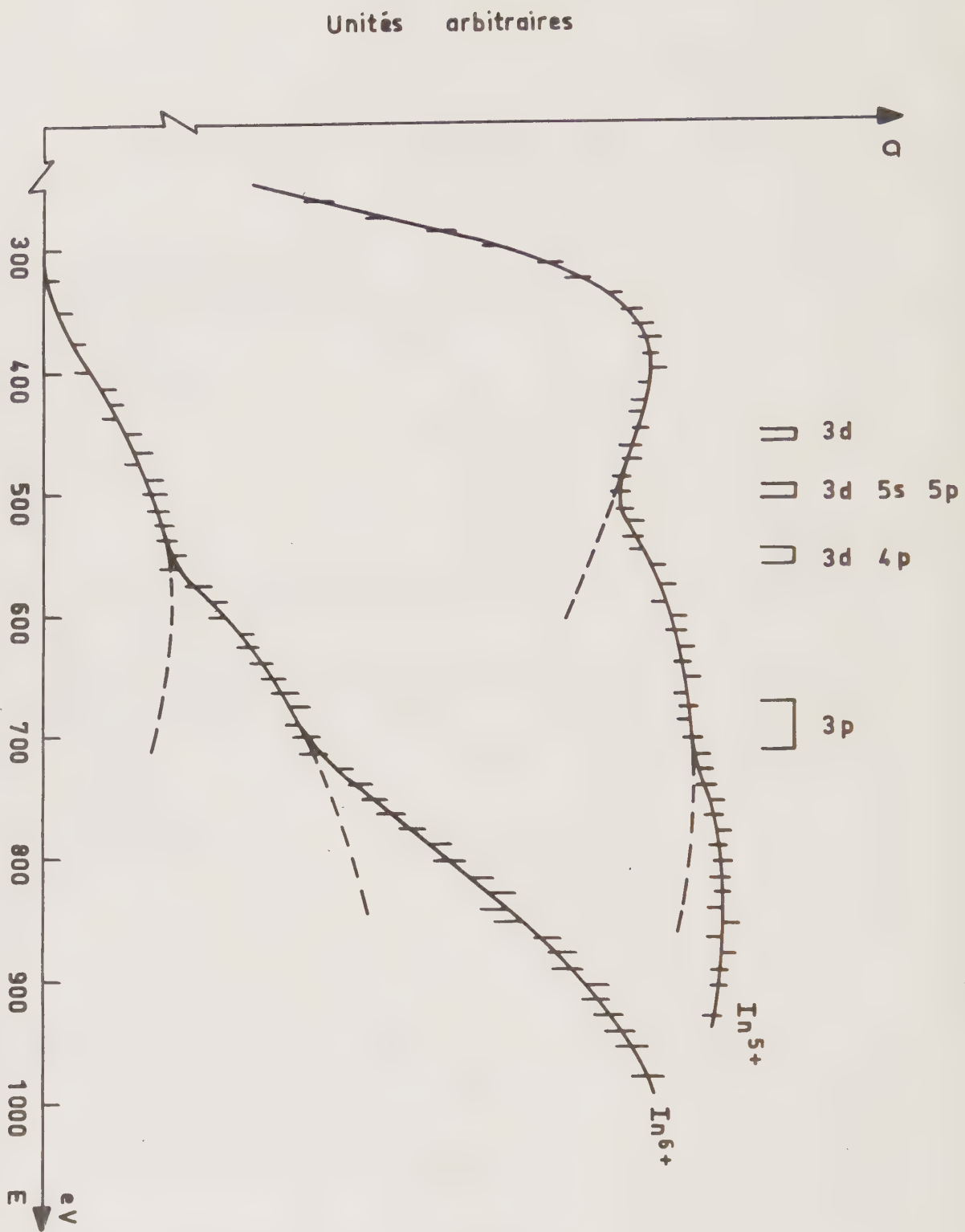


Fig.IV.7. Ionisation primaire simple et multiple en couche profonde pour In^{5+} et In^{6+} .

TABLEAU IV.3

Contributions relatives pour $E = 1000$ eV des différents processus conduisant aux ions très chargés dans Ag, Cd et In (Ces valeurs sont données avec une incertitude de l'ordre de 30% sauf pour Ag^{7+} et In^{7+} (15 %)).

Processus	Ag^{5+}	Ag^{6+}	Ag^{7+}	
Direct	0,35	0,10	0	
Ionisation primaire 3d4d4d ou 3d4p	0,65			
" 3d4s	—	0,45		
" 3p	—	0,45	1,0	
	Cd^{5+}	Cd^{6+}		
Direct	0,4	0,1		
Ionisation primaire 3d5s5s	0,6			
" 3d4s	—	0,5		
" 3p	—	0,4		
	In^{5+}	In^{6+}	In^{7+}	In^{8+}
Direct	0,60	0,13	0,20	0
Ionisation primaire 3d5s5s	0,35	—	—	—
" 3d4p	—	0,45	—	—
" 3p	0,05	0,42	0,80	1

l'énergie d'ionisation double et le seuil observé. On remarque aussi, sur la figure (IV.6), l'existence d'ions Auger formés à partir d'une lacune en couche 3p, la cascade de transitions pouvant être celle écrite au paragraphe IV.3. La production des ions de charge 6 dans l'argent, le cadmium et l'indium se fait donc de trois façons :

- Le processus direct
- Le processus Auger après une ionisation primaire double 3d4p ou 3d4s
- Le processus Auger simple après une ionisation en couche 3p.

L'analogie de comportement des différents ions très chargés de ces trois éléments est frappante et confirme les interprétations données.

En extrapolant sur la courbe d'ionisation, nous avons obtenu les contributions des divers mécanismes, pour les ions de charge 5 à 8. Les résultats obtenus à 1000 eV sont regroupés dans le tableau (IV.3), qui montre l'importance croissante du processus Auger lorsque la charge augmente, ce dernier devenant vers 1000 eV pratiquement le seul mode de production des ions 6+, 7+ et 8+.

IV.5. ETUDE DES IONS CINQ ET SIX FOIS CHARGES DU MANGANESE

La structure électronique du manganèse est : Mn ($Z = 25$) $[Ar]3d^5 4s^2$. Les courbes d'ionisation des ions de charge 5 et 6 montrent l'existence de processus supérieurs dont l'acte primaire est une ionisation en couche 2p et 2s (Fig.IV.8). La formation de Mn^{5+} à partir d'une ionisation 2p suivie d'une cascade de transitions Auger simples n'est pas impossible. Cependant, ce mécanisme fait intervenir des transitions peu exothermiques (dans l'atome neutre), et nous pensons qu'il est douteux qu'elles puissent se produire dans un atome déjà ionisé en couche profonde.

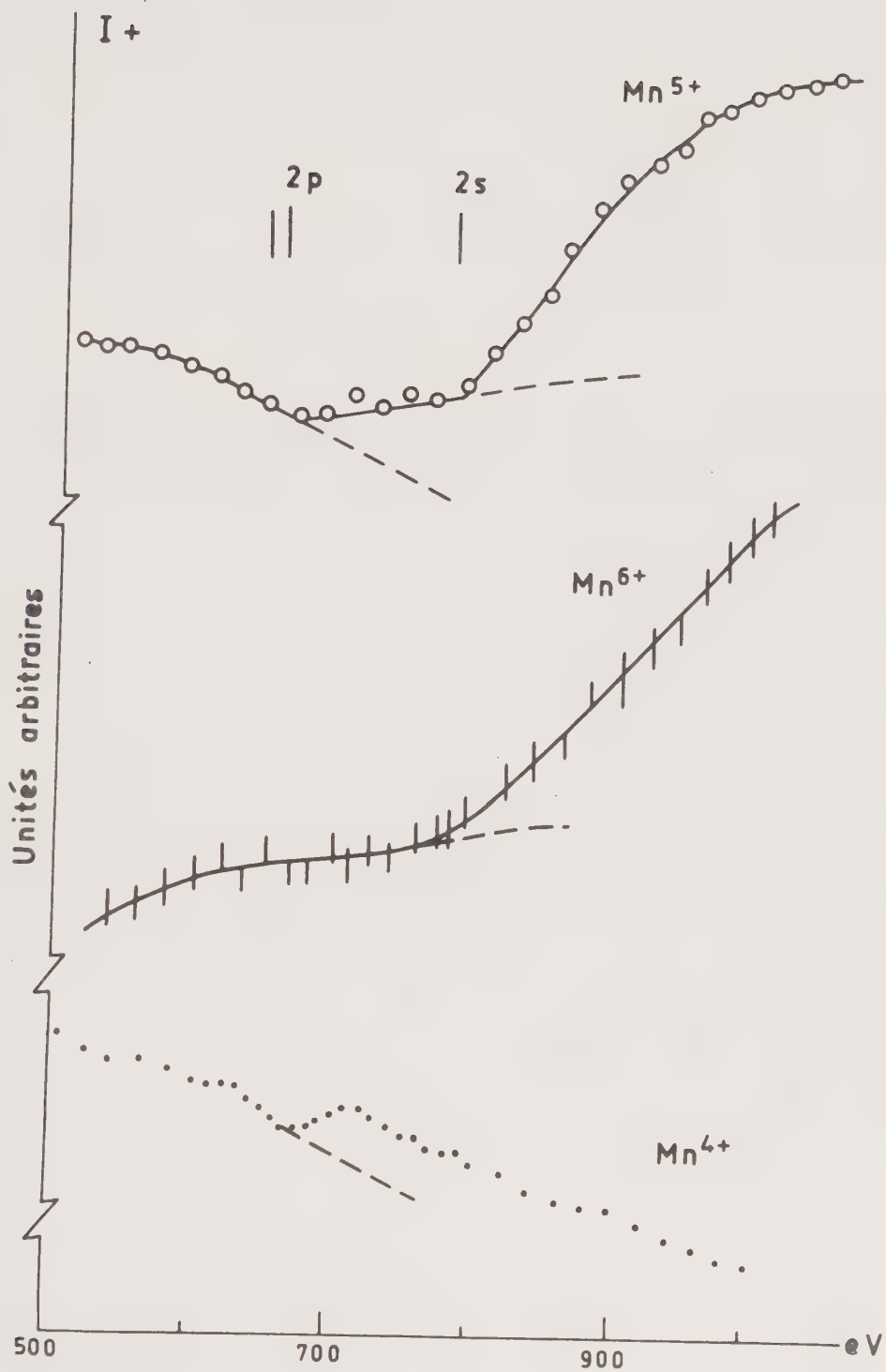
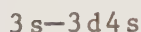
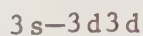
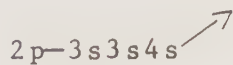
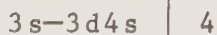


Fig. IV.8. Courbes d'ionisation de Mn^{5+} , Mn^{6+} et Mn^{4+} .
(détail)

Nous proposons donc un mécanisme où n'interviennnent que des transitions fortement exothermiques, un électron supplémentaire étant éjecté au cours de la première transition Auger:



La formation de Mn^{5+} à partir d'une lacune en couche 2s est possible sans invoquer d'éjections supplémentaires:



Les transitions 2, 3 et 4 peuvent être considérées comme communes aux mécanismes de formation des ions Mn^{4+} , Mn^{5+} , Mn^{6+} . En effet, la formation de Mn^{5+} schématisée plus haut comporte cette partie commune, une éjection supplémentaire ayant lieu au cours de la transition 2. De la même façon, on pourra obtenir Mn^{6+} à partir d'une ionisation en couche 2s, par une éjection supplémentaire lors de la transition 2. On voit donc qu'en comparant les abondances des ions Auger formant Mn^{4+} et Mn^{5+} à partir d'une lacune 2p, et les ions Auger formant Mn^{5+} et Mn^{6+} à partir d'une lacune 2s, on doit obtenir une même valeur qui est la probabilité d'éjection supplémentaire. On obtient, par extrapolation des divers processus à 1000 eV, une probabilité d'éjection supplémentaire d'environ 0,4, ceci aussi bien par la comparaison Mn^{4+} , Mn^{5+} (à partir de 2p) que par celle de Mn^{5+} , Mn^{6+} (2s). La qualité très médiocre des extrapolations ne permet pas de considérer cette valeur autrement que comme un ordre de grandeur. Bien que nous n'ayons obtenu aucune évidence réelle de l'éjection supplémentaire, nous pensons que la bonne concordance

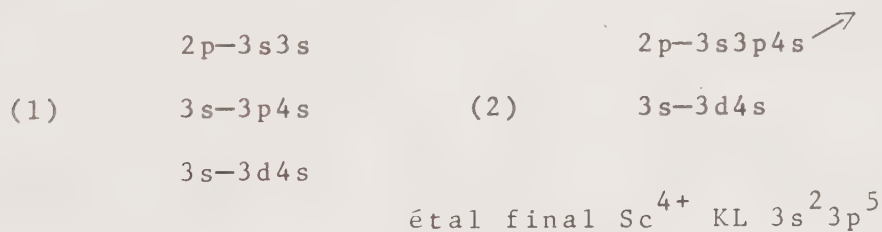
entre les valeurs obtenues pour $Mn_{2p}^{5+}/Mn_{2p}^{4+}$ et $Mn_{2s}^{6+}/Mn_{2s}^{5+}$ ($0,4 \pm 0,1$) est une indication de la validité de notre interprétation.

Nous avons obtenu des résultats comparables pour les ions cinq et six fois chargés du cuivre et du gallium, les ions supérieurs étant produits à partir d'ionisations simples en couche 2s et 2p (voir appendice I). Nos observations pour Cu ($Z = 29$) et Ga ($Z = 31$) sont tout à fait comparables à celles de Ziesel (72) pour les ions de charge 5 et 6 du zinc ($Z = 30$).

IV.6. ETUDE DES IONS DE CHARGE 4 ET 5 DU SCANDIUM

Les seuils des processus supérieurs observés dans les courbes d'ionisation des ions de charge 4 et 5 du scandium ($Sc\ Z = 21\ [Ar]\ 3d4s^2$) sont $400 \pm 5\ eV$, $450 \pm 10\ eV$ (Sc^{4+}) et $500 \pm 10\ eV$ (Sc^{5+}) (Fig.IV.9). Ils indiquent respectivement des ionisations simple en couche 2p, double 2p3p et simple en couche 2s.

Deux mécanismes peuvent conduire à l'ion Sc^{4+} à partir d'une ionisation en couche 2p:



Le premier mécanisme comporte une série de transitions Auger simples, alors que le second implique une éjection supplémentaire. L'argument en faveur du processus (2) est fondé sur le fait que la transition 3s-3p4s, faiblement exothermique dans l'atome neutre, est probablement impossible dans l'ion.

Le changement de pente observé à $450 \pm 10\ eV$ est attribué à une ionisation primaire double 2p3p. Le mécanisme de formation

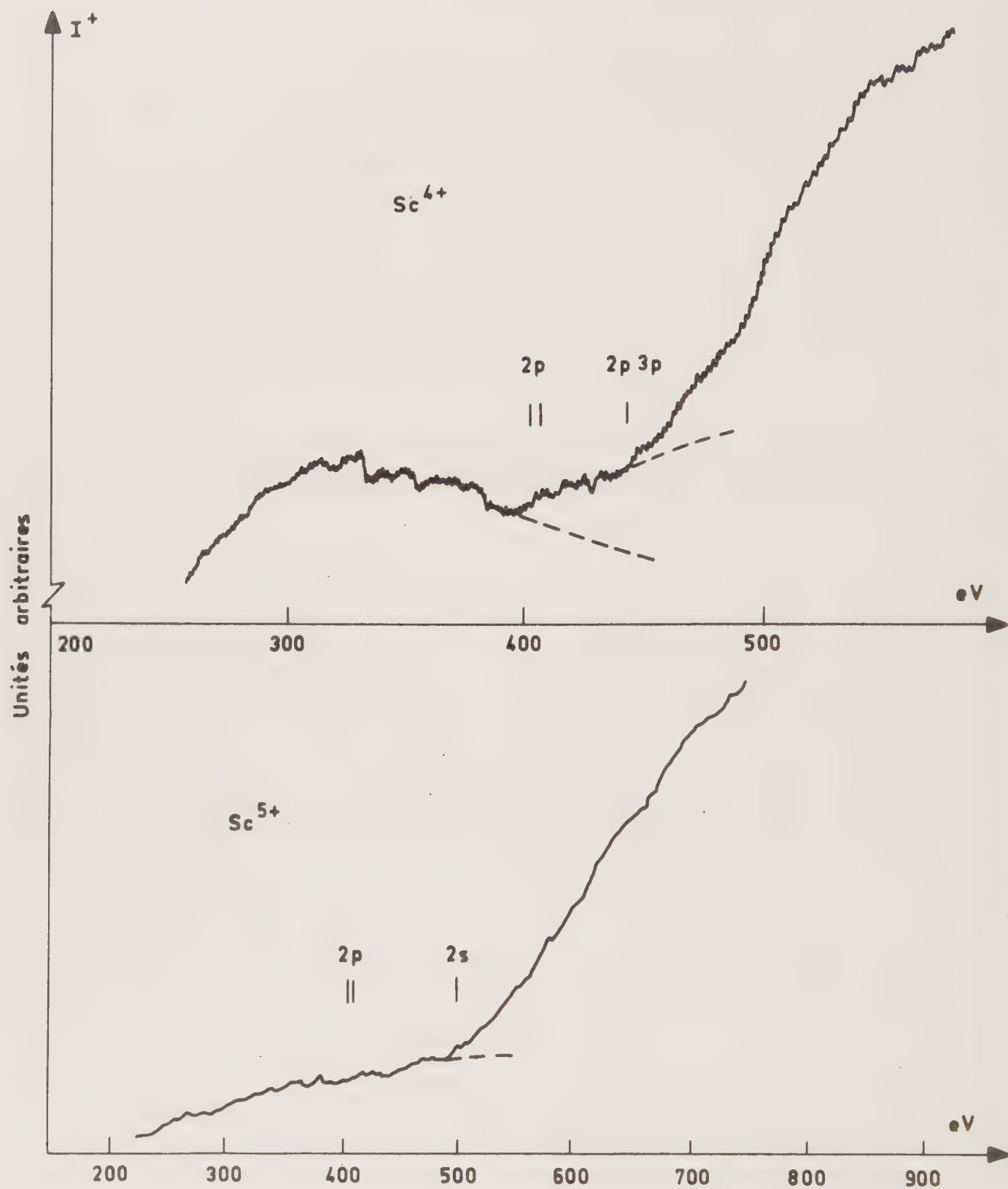
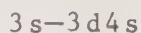
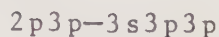


Fig. IV.9. Ionisation en couche interne pour Sc^{4+} et Sc^{5+} .
(détail)

de Sc^{4+} sera le suivant :



donnant Sc^{4+} KL $3s^2 3p^5$.

La production de Sc^{5+} à partir d'une lacune 2s pourra se faire par l'un des mécanismes proposés pour Sc^{4+} , (à partir de 2p), la transition initiale étant du type 2s-2p3p.

Des résultats comparables ont été obtenus pour les ions quatre fois chargés du calcium (37). Cependant ce cas est beaucoup plus clair, car la transition 3s-3p4s est impossible dans l'atome neutre (en utilisant les valeurs de Krause (58) pour l'état KL $3s^1 3p^6 4s^2$, et celles de Moore pour l'état KL $3s^2 3p^5 4s$). Ca^{4+} ne peut donc pas être produit par un mécanisme de type (1), et une éjection supplémentaire a forcément lieu pendant la cascade, vraisemblablement au cours de la transition Auger très exothermique 2p-3s3p. Le fait que le processus supérieur ne semble pas suivre une loi linéaire (37) provient sans doute de la superposition, pour une énergie plus élevée, d'un processus dont l'acte primaire est une ionisation double, comme nous l'avons observé dans le scandium de charge +4.

IV.7. INTERPRETATION DES IONISATIONS SUPPLEMENTAIRES : THEORIE DU SHAKE OFF

L'existence de ces éjections supplémentaires que nous avons souvent invoquées, a été prouvée par d'autres auteurs et d'autres méthodes. Dans le même domaine, les résultats de Ziesel (13) montrent l'existence, dans la formation des ions Ne^{4+} et Na^{5+} , d'ionisations primaires multiples KLL et KLM. L'existence de transitions Auger double est aussi prouvée par le même auteur dans le cas du krypton trois fois chargé.

Les autres méthodes d'étude de l'ionisation primaire multiple, ou des transitions Auger doubles ont été exposées dans le chapitre I. Les états multiplement ionisés en couches profondes apparaissent sous la forme de satellites dans les spectres de fluorescence X et d'électrons Auger, alors que les transitions Auger doubles apparaissent comme un fond continu dans les spectres d'électrons Auger. Une grande partie de ces éjections supplémentaires a été expliquée par la théorie du shake-off.

Dans le phénomène de shake-off, un électron d'une orbitale donnée soumis à une variation brusque de potentiel central est, soit éjecté dans le continuum (shake-off), soit promu dans une orbitale excitée (shake-up). Le potentiel "vu" par l'électron étant créé, d'une part par la charge nucléaire, et d'autre part par le facteur d'écran des autres électrons, la variation brusque pourra être produite par un changement de la charge nucléaire (radioactivité β^+ ou β^-) ou par une variation rapide de la configuration électronique (photoionisation, impact électronique, transition Auger).

C'est dans le cas de la radioactivité β que la notion de shake-off apparaît le plus clairement. Au cours d'une décroissance β , le noyau émet un électron de grande énergie, le numéro atomique passant brutalement de Z à $Z+1$.

Lors de la réorganisation, un ou plusieurs électrons externes subissent le "shake-off" et sont éjectés. Les décroissances β $^{41}\text{Ar} \xrightarrow{\beta^-} ^{41}\text{K}^+$ et $^{23}\text{Ne} \xrightarrow{\beta^-} ^{23}\text{Na}^+$ ont été étudiées par Carlson (77). En analysant les ions produits, on trouve non seulement des ions de charge +1, mais aussi des ions de charge $n \geq 2$. La mesure des abondances de ces ions permet d'évaluer l'importance du phénomène de shake-off. La mesure de l'abondance des ions de charge +2 est une mesure directe de l'effet de shake-off sur la couche la plus externe. En effet, si un électron d'une couche plus interne est éjecté, une ou plusieurs transitions Auger viendront compliquer les résultats, conduisant à des ions de charge supérieure à 2.

Après les premiers essais d'interprétation théorique des satellites X (73), les premiers calculs de shake-off ont été

faits par Feinberg (74), Migdal (75) et Levinger (76), pour expliquer le réarrangement du cortège électronique après émission d'un électron nucléaire. Ces calculs sont fondés sur l'approximation de la perturbation brusque.

Dans cette approximation, l'atome subit une perturbation pendant un temps très court par rapport au mouvement des particules décrit par l'hamiltonien (H_1 état initial, H_2 état final). La fonction d'onde initiale est $\psi_0(r)$ et la fonction d'onde finale est :

$$\psi(r) = \sum_n C_n u_n(r) e^{-\frac{i}{\hbar} E_n t}$$

où les $u_n(r)$ sont les fonctions propres de H_2 . Le fait que la perturbation soit brusque permet de dire que pour $t = 0$, r n'ayant pas varié, on a :

$$\psi_0(r) = \sum_n c_n u_n(r)$$

d'où l'on tire :

$$c_n = \int \psi_0(r) u_n^*(r) d\tau.$$

Dans le cas de la désintégration β , la probabilité qu'un électron de nombres quantiques n, l, j se trouve après la perturbation en n', l', j' est :

$$P_1 = \left| \int \psi_{n'l'j'}^*(Z+1) \psi_{nlj}(Z) d\tau \right|^2$$

On a affaire à une transition monopolaire dont les règles de sélection sont $\Delta L = \Delta S = \Delta J = 0$.

Les différents auteurs calculent en réalité la probabilité P_R pour que l'électron reste dans la même orbitale, la probabilité de shake-off étant par conséquent $1 - P_R$. En diminuant cette valeur, de la probabilité P_0 de transition vers les orbitales déjà occupées, on obtient pour la probabilité qu'au moins un des N électrons d'une même couche soit excité au cours d'une décroissance β^- , l'expression :

TABLEAU IV.4

Comparaison des résultats expérimentaux concernant
l'ionisation double en couche profonde et des calculs de shake-off

Méthode		Expérience %	Théorie %	
NeKL	Photoélectrons	18,5	18,1	voir réf. 78
	Spectre de charge	17,4	16,1	
	Satellites X	$\sim$ 23	17,5	
	Décroissance β	19,4	18,1	
	Satellites Auger	20,1	21,4	
ArKL	Photoélectrons	2,5	2	réf. 78
ArKM	Photoélectrons	20,7	20,5	

$$P = 1 - \left[\left| \int \psi_{nlj}^*(Z+1) \psi_{nlj}(Z) d\tau \right|^2 \right]^N - P_0$$

En utilisant cette expression, Carlson et Krause ont obtenu un bon accord avec l'expérience, dans le cas de la photoionisation double KL du néon (31), KL et KM de l'argon (78), en analysant les ions produits ou les électrons éjectés. Diverses valeurs expérimentales et calculées de l'ionisation KL du néon, KM et KL de l'argon, sont rassemblées dans le tableau (IV.4). Il apparaît que la théorie du shake-off rend bien compte des résultats expérimentaux.

La perturbation brusque est valable lorsque la variation de la fonction d'onde est négligeable pendant la durée t de la perturbation. Cette variation est de l'ordre de $e^{i(E_m - E_n)t/\hbar}$ (113), où E_m et E_n sont les énergies respectivement de l'état final doublement ionisé, et de l'état initial simplement ionisé (82). Le critère de validité est donc $(\frac{E_m - E_n}{\hbar})t \ll 1$.

La figure (IV.10) montre la variation en fonction de l'énergie de l'électron incident, de la probabilité d'ionisation double KL dans le néon et $L_{2,3} M_{2,3}$ dans l'argon (79). On voit qu'après une montée rapide, le rapport devient constant conformément à la théorie du shake-off. Nous avons donné sur la même figure les résultats de Paratt pour le titane (23), montrant la variation du rapport des intensités de raies satellites X aux raies de diagrammes en fonction de l'énergie d'excitation. Cette courbe est tout à fait comparable à celles présentées pour le néon et l'argon, indiquant donc qu'il s'agit du même phénomène. L'explication théorique des intensités des raies satellites a été faite notamment par Aberg (82), en utilisant l'approximation de la perturbation brusque.

Cependant, lorsque l'électron qui subit le shake-off et celui dont le départ provoque la perturbation, proviennent de la même couche, les calculs de shake-off, utilisant des fonctions d'ondes monoélectroniques, sont en désaccord notable avec l'expérience, sous estimant la probabilité d'éjection supplémentaire

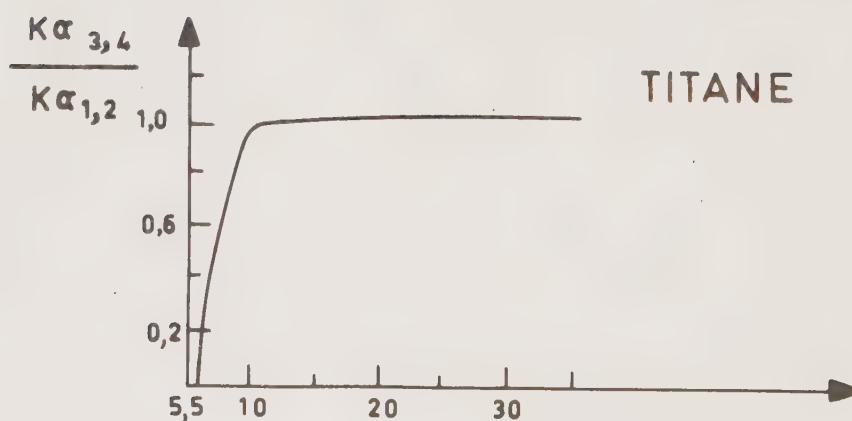
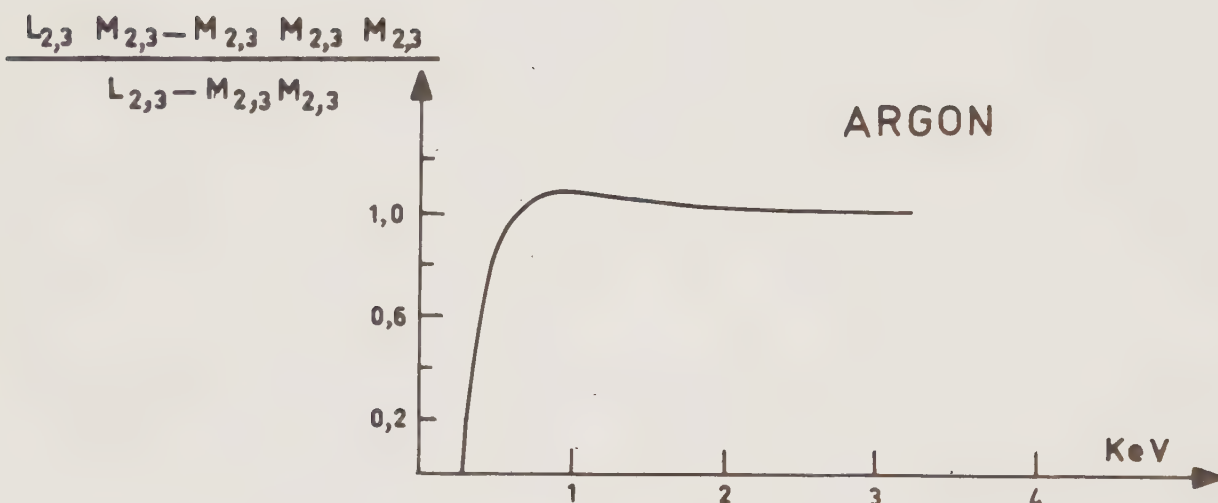
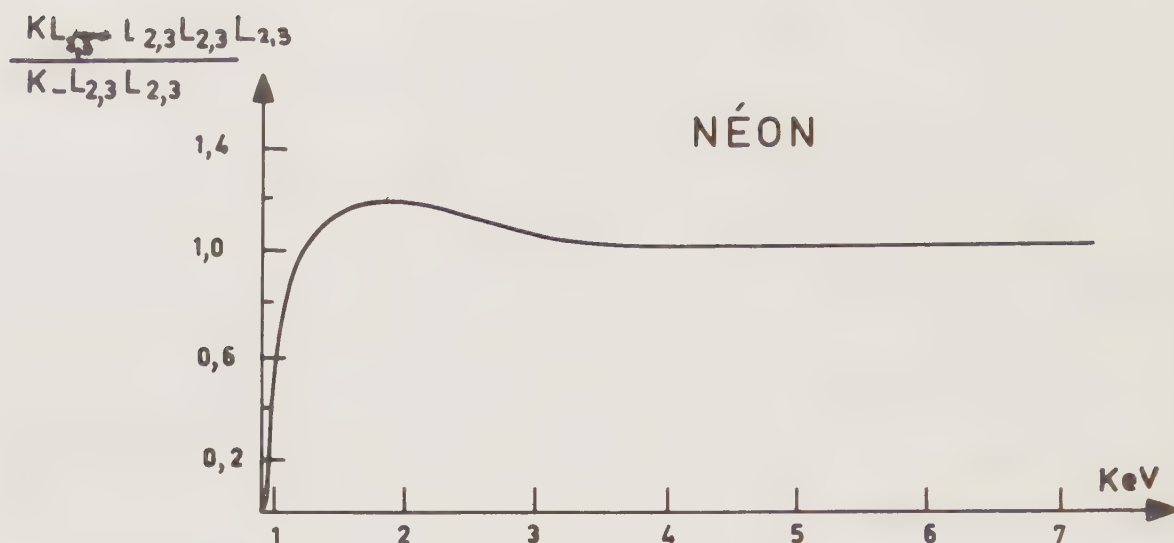


Fig. IV.10. Rapports entre l'ionisation double et simple en couche interne. La valeur maximum de chaque rapport a été normalisée à 1 et les résultats proviennent de spectres d'électrons Auger pour le néon et l'argon et de spectres de fluorescence X pour le titane (réf. 79).

TABLEAU IV.1

Intensité (en % du nombre de transitions non radiatives)
de quelques transitions Auger doubles

Elément	Transition	Intensité relative	Calcul de shake-off	Réf.
Ne	K-LLL	8	0,6	11
Ar	L _{2,3} -MMM	10	0,5	30
Kr	M _{4,5} -NNN	31	-	32
Xe	N _{4,5} -OOO	30	-	111
Al	L _{2,3} -MMM	6	-	ce tra- vail(62)

Abondances d'ions doublement chargés obtenus par photo-
ionisation en couche externe (d'après réf.28)

	Expérience %	Calculs de shake-off %
He ²⁺ / He ⁺	3,6	1
Ne ²⁺ / Ne ⁺	14	4,5
Ar ²⁺ / Ar ⁺	17	3,8

parfois de plus d'un ordre de grandeur. C'est le cas de l'ionisation double en couche externe, et des transitions Auger doubles (Tableau IV.1). La cause de ce désaccord proviendrait du fait que les fonctions d'ondes monoélectroniques sont inadéquates pour calculer l'ionisation multiple au sein d'une même couche, l'introduction explicite de la corrélation étant nécessaire. Byron et Joachain (80), puis Brown (81), en utilisant l'approximation de Born et une fonction d'onde de type Hylleraas pour l'état initial, montrèrent que, pour la photoionisation double de l'hélium, l'introduction de la corrélation était décisive, l'accord obtenu avec les résultats expérimentaux (28) étant excellent. D'autres calculs très récents (112), incluant les effets de corrélation, expliquent parfaitement les résultats obtenus par Carlson (28) pour la photoionisation double en couche externe du néon. Aberg a de plus montré que l'approximation brusque reste valable lorsque deux électrons de la même couche sont éjectés, à condition d'inclure explicitement la corrélation électronique dans la fonction d'onde de l'état initial.

La théorie du shake-off, donne donc un accord excellent avec l'expérience lorsque les électrons sont peu corrélés et que les conditions de l'approximation brusque sont remplies. Dans les autres cas, et notamment pour les transitions Auger doubles, la théorie du shake-off ne rend pas compte des probabilités très élevées d'éjections supplémentaires observées.

C H A P I T R E V

PREIONISATION

V.I. GENERALITES

De nombreuses observations ont montré que les raies spectrales provenant d'états situés au-dessus du potentiel d'ionisation étaient très élargies. C'est à l'existence d'états préionisés que notamment Shenstone (83) attribua ce phénomène. Ces derniers sont en général formés, soit par une excitation double d'électrons externes, soit par une excitation simple d'électrons plus internes. Situés au-dessus de la limite d'ionisation, ces états sont en quelque sorte des anomalies du continuum, dues à l'interaction de l'état excité prévu en première approximation, et du continuum. Ils ont une durée de vie ($\tau > 10^{-13}$ s) de quelques ordres de grandeur plus longue que celle d'un état non perturbé du continuum, formé par l'éjection d'un électron, environ 10^{-16} s après l'excitation ; leur désexcitation se fait de façon non radiative. On a donc : $A \rightarrow A^* \rightarrow A^+ + e^-$. Contrairement aux chapitres précédents qui traitaient de l'effet Auger, c'est-à-dire de la préionisation d'états ioniques excités, nous ne considérerons ici que les états préionisés de l'atome neutre.

Beutler (84), le premier, en étudiant les spectres d'absorption atomique des gaz rares dans l'ultra-violet lointain, constata que, non seulement certaines raies étaient élargies, mais qu'elles étaient souvent fortement dissymétriques. La figure (V.1) montre un cas typique d'une série de raies préionisées obtenue par Huffman et coll (85) pour le krypton entre les limites $4p^5 \ ^2P_{3/2}$ et $4p^5 \ ^2P_{1/2}$. Au delà de la première limite d'ionisation $^2P_{3/2}$, on trouve de nombreux états du type $4p^5(^2P_{1/2})ns$ et $4p^5(^2P_{1/2})nd$ qui sont donc préionisés.

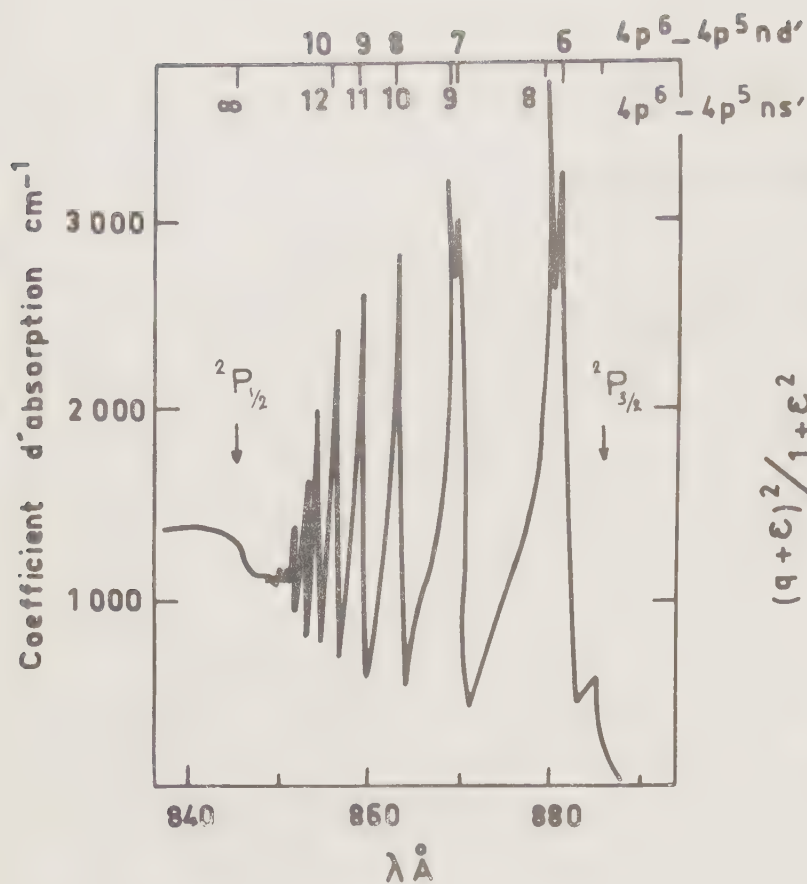


Fig. V.1. Raies préionisées entre les limites $4p^5$, $^2P_{1/2}$ et $^2P_{3/2}$ du Kr (réf. 85).

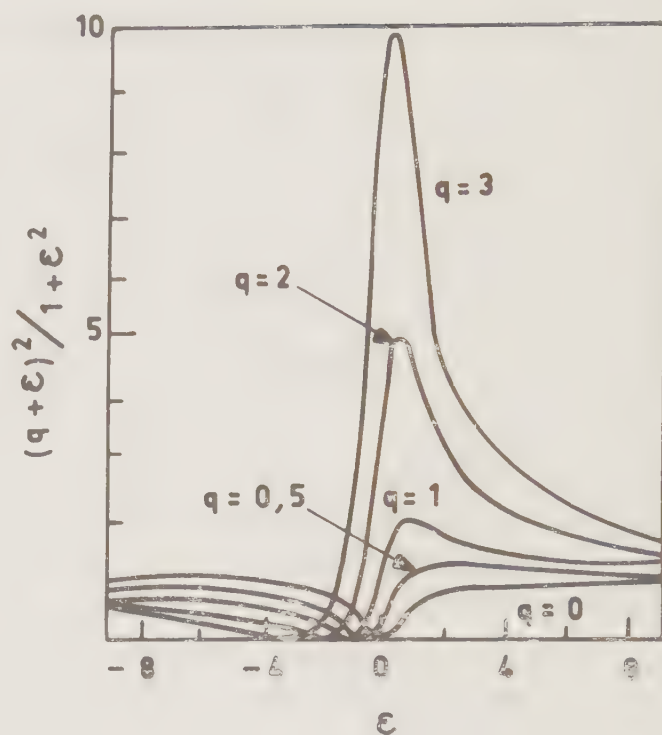


Fig. V.2. Profils de raies préionisées pour divers q (d'après réf. 86).

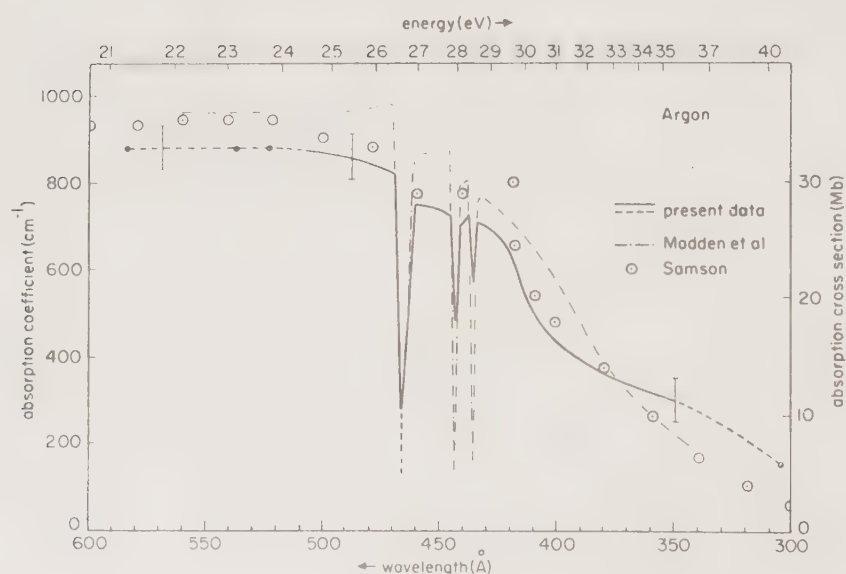


Fig. V.3. Fénêtrés d'absorption de l'argon près de la limite d'absorption M_1 (réf. 91)

Il appartenait à Fano (86,87) d'interpréter théoriquement ce phénomène de préionisation et les formes des raies qui apparaissent, par une interaction de configuration entre l'état préionisé et un ou plusieurs continums de même symétrie. Il détermina par le calcul la forme des raies d'absorption dans le cas d'un niveau préionisé. Les résultats sont représentés figure (V.2) et sont exprimés en fonction de deux paramètres q et ϵ . ϵ est une énergie réduite reliée à la largeur Γ de l'état préionisé; q qui va déterminer le profil de la raie, est proportionnel au rapport entre les probabilités de transition vers l'état excité et vers le continuum. Dans le cas où q est beaucoup plus grand que 1, la forme de la raie est peu modifiée; si q est de l'ordre de 1, la raie est fortement modifiée et apparaît tout à fait dissymétrique. Le cas le plus remarquable est celui où q est voisin de 0 : la raie apparaît comme une fenêtre dans le spectre d'absorption c'est-à-dire comme une raie d'émission.

En 1961, fort peu de résultats expérimentaux étaient suffisamment précis pour permettre de tester la théorie de Fano. Cependant, la comparaison avec les travaux de Lassetre et Silverman (88), pour l'état $2s2p$ de l'hélium, montra que l'accord était bon. Dans les années qui suivirent, et notamment grâce aux travaux de Madden et Codling (89,90), la confirmation de la théorie de Fano fut totale. Les figures montrent quelques types de raies pour différentes valeurs de q . La figure (V.3) représente le spectre d'absorption de l'argon près de la limite d'absorption M_1 , obtenu par Huffman et coll (91), où q est très voisin de 0. (Les raies apparaissent sous forme de fenêtres). Lorsque q est de l'ordre de 1, les raies sont fortement dissymétriques. Cette dissymétrie a été montrée clairement sur des photographies du spectre d'absorption de l'hélium (90) et apparaît aussi sur un enregistrement donné par Siegbahn et coll (5) pour la préionisation de l'hélium. L'excitation est réalisée par impact électronique et ce sont les électrons éjectés qui sont analysés (Fig. V.4). Lorsque $q \gg 1$ les raies d'absorption sont peu modifiées; c'est le cas notamment des raies précédant la limite d'absorption K du néon ou de l'argon (26,94).

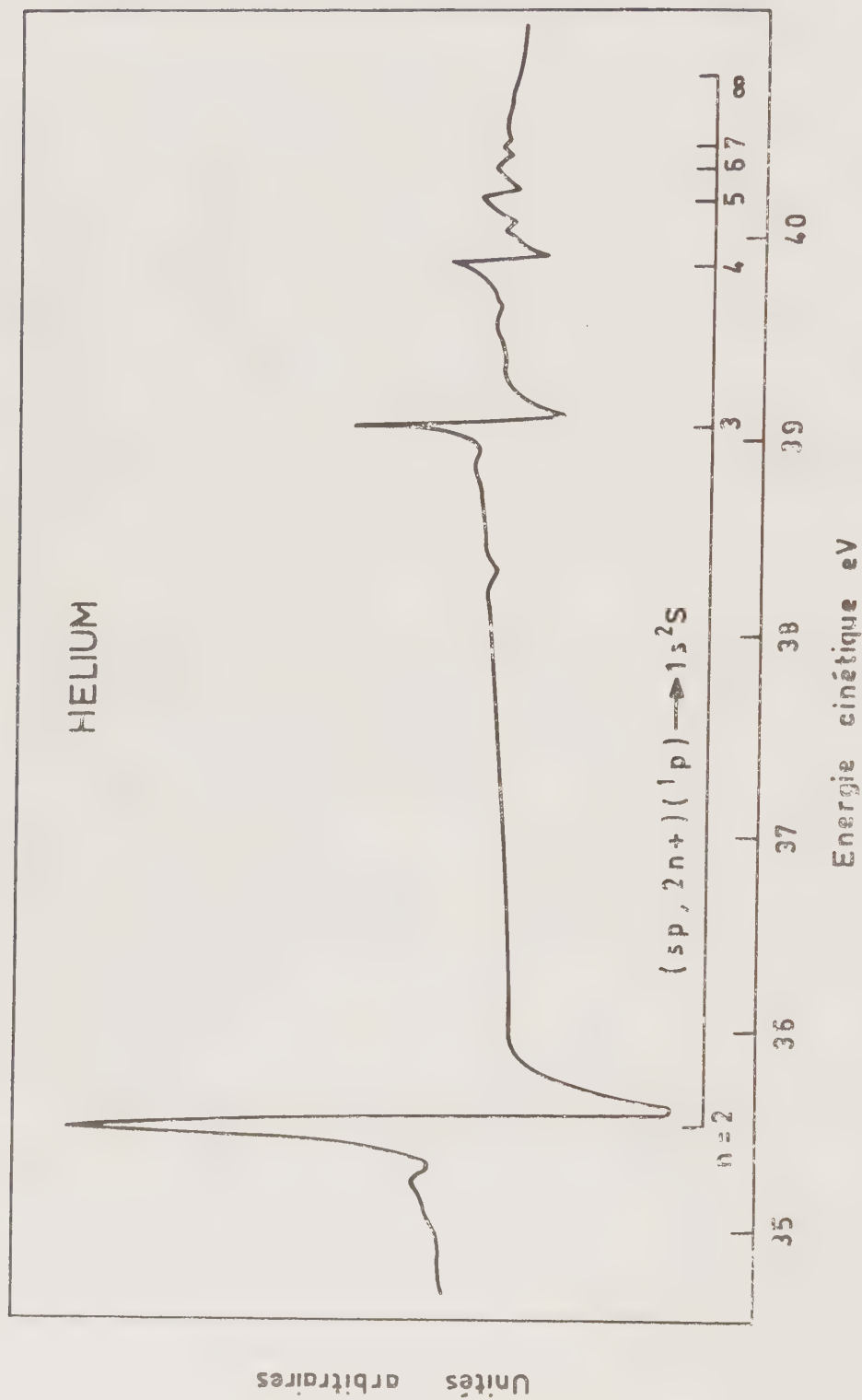


Fig. V.4. Raies dissymétriques dans le spectre de préionisation de l'hélium (réf. 5).

Les états préionisés apparaissent dans la courbe d'ionisation obtenue par impact électronique sous forme de bosses ou de changements de pente. Ceci a été fort bien montré par Morrison (92,93) sur les gaz rares. Près du seuil, ces états préionisés apparaissent comme des écarts à la loi linéaire prévue théoriquement (61) (Fig.V.5). Ces écarts sont généralement faibles et ne sont correctement observés qu'à l'aide de sources d'électrons monoénergétiques, ou de sources utilisant la méthode du potentiel retardateur (RPD). A l'aide de telles sources, de nombreux états préionisés ont pu être observés sur les gaz rares et quelques vapeurs métalliques comme Zn, Cd, Hg (95), Cu, Ag, Au (96,97). Ces structures, très faibles, n'ont pu être observées avec notre appareil, en particulier pour Cd^+ , Cu^+ et Ag^+ , car les électrons incidents, issus d'un filament de tungstène chauffé, possèdent une distribution d'énergie de l'ordre de 1 à 2 eV, la résolution étant par conséquent très modeste. Nous n'avons pu observer que des modifications importantes des courbes. C'est le cas par exemple des métaux alcalins et alcalino-terreux où l'on voit apparaître des maxima secondaires.

V.2. PREIONISATIONS OBSERVEES PAR D'AUTRES AUTEURS SUR LES METAUX ALCALINS

Depuis les travaux de Tate et Smith (98), de nombreux auteurs ont étudié les alcalins (13,99-102), et plus récemment Zapesochnyi et Aleksakhin (103) utilisant des électrons monoénergétiques - issus d'un sélecteur électrostatique à 127° - ont pu obtenir des couches d'ionisation près du seuil fort intéressantes. Leurs résultats sont regroupés dans le tableau (V.1). D'importantes structures apparaissent sur les courbes, qui sont attribuées à des états préionisés dûs à l'excitation d'un électron p (Fig.V.6). Le sodium et le lithium ne présentent qu'un seul maximum, alors que le potassium et le rubidium en présentent deux, et le césium trois. Les différentes contributions à

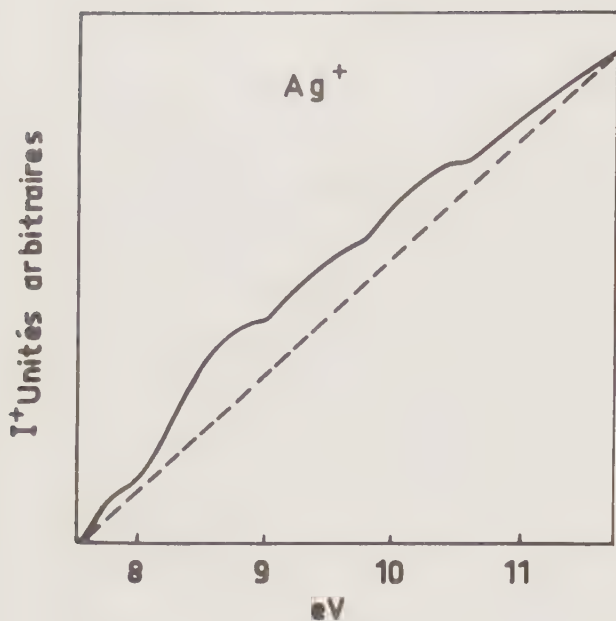


Fig. V.5. Etats préionisés près du seuil dans la courbe d'ionisation de Ag^+ (réf. 96)

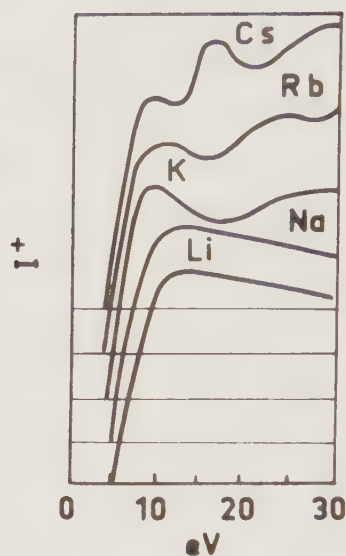


Fig. V.6. Courbes d'ionisation pour Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ (d'après réf. 103).

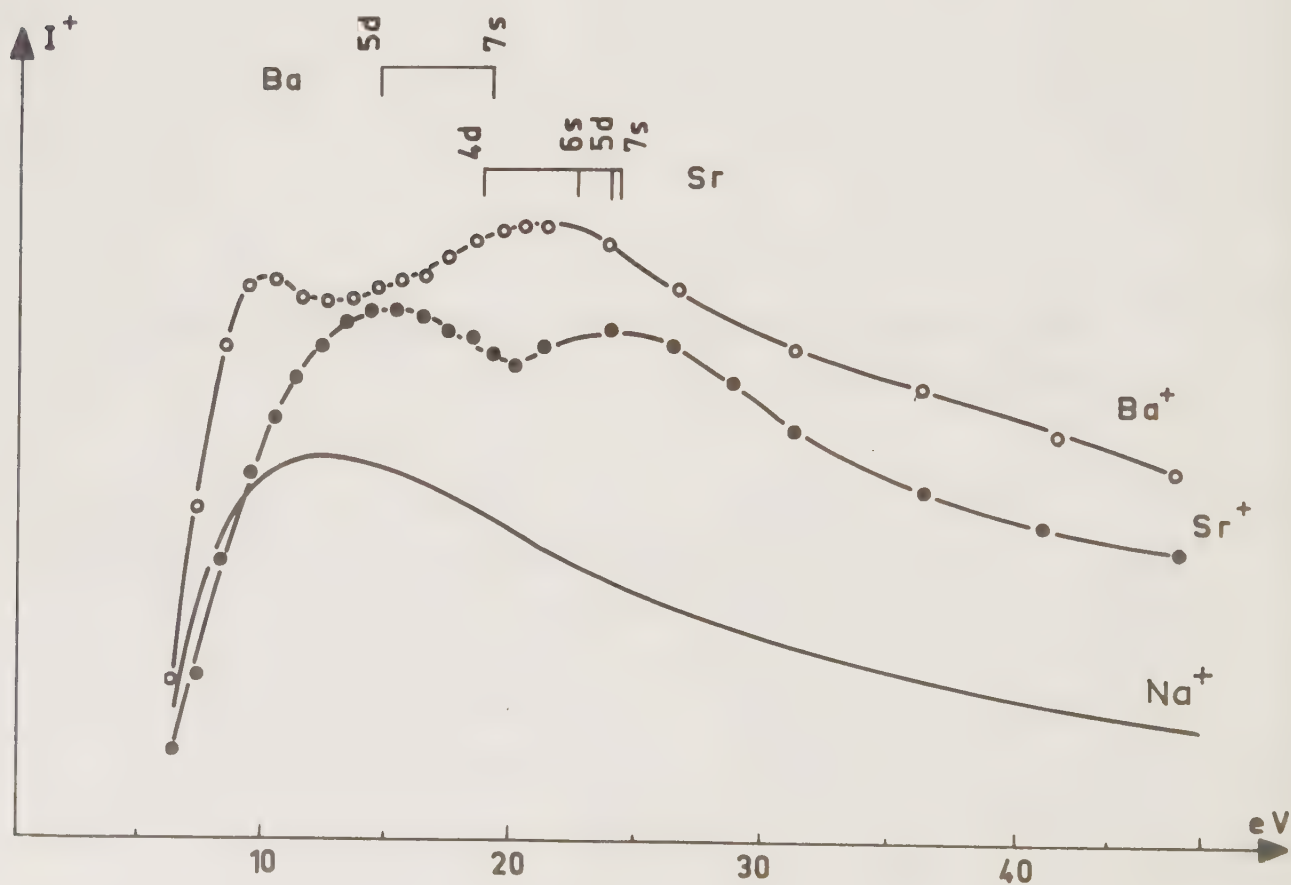


Fig. V.7. Préionisations dans les courbes d'ionisation de Sr^+ et Ba^+ . Na^+ est donné comme témoin.

TABLEAU V.1

Processus de préionisation dans les courbes
d'ionisation des alcalins une fois chargés

Elément	Seuil du processus	Energie de quelques états préionisés eV
Lithium	-	-
Sodium	-	$2p^5 3s^2 \sim 30 \text{ eV}^c$ $2p^5 3s3d \quad 36,5^d$
Potassium	18 ^b	$3p^5 4s^2 \quad 2P_{3/2} \quad 18,7^a$
Rubidium	16 ^b	$4p^5 5s^2 \quad 2P_{3/2} \quad 15,3^a$
Césium	$\begin{cases} 12,5 \\ 19,5 \end{cases}^b$	$5p^5 6s^2 \quad 2P_{3/2} \quad 12,3^a$ ionisation directe en couche 5p : $\text{CsI} \rightarrow \text{CsII } 5p^5 6s \quad (17,2; 17,5; 18,8; 19,1)^a$

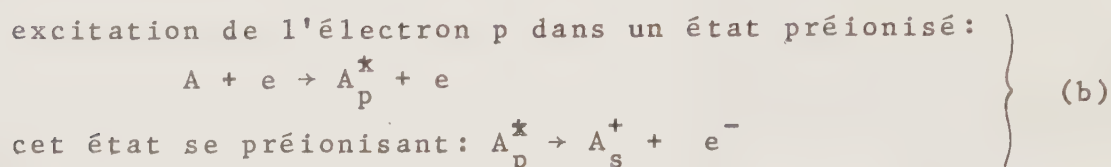
a : Réf.64

b : Nous ne donnons ici que les résultats de Zapesochnyi et Aleksakhin (103), qui sont les plus récents et probablement les meilleurs. On trouvera dans la réf.103 des références à des travaux antérieurs, et notamment une comparaison avec les résultats obtenus par Korchevoï et Przhonski, et par Tate et Smith.

c : Réf.13 (estimation)

d : Réf.104

la formation de l'ion de charge +1 sont les suivantes :



Les indices s et p indiquent que l'électron s ou l'un des électrons p sont excités ou ionisés.

Le premier maximum observé est donc dû à l'ionisation directe de l'électron s, le deuxième maximum étant dû aux états préionisés du type $np^5(n+1)s^2$ dont l'énergie correspond bien au seuil observé. Le changement de pente observé pour le césium vers 20 eV par Zapesochnyi et coll correspond à l'énergie d'ionisation en couche p. Le processus (3) serait responsable de la remontée de la courbe au delà de 20 eV. Remarquons toutefois que cette dernière contribution n'apparaît pas pour le potassium et le rubidium, même pour des études faites à plus haute énergie que le travail de Zapesochnyi et coll. Un problème est celui de savoir pourquoi ces états préionisés dûs à l'excitation d'un électron p, qui donnent une contribution si importante à la formation de K^+ , Rb^+ et Cs^+ , n'apparaissent pas dans Na^+ . Il est possible que cet effet se manifeste par une variation lente de la section efficace (104), ceci le rendant difficilement détectable sur la courbe d'ionisation.

V.3. PREIONISATION DANS LES METAUX ALCALINO-TERREUX

Les études par impact électronique des alcalino-terreux sont plus récentes que celles des alcalins, et ont été faites essentiellement par Fiquet-Fayard et coll (37), Kaneko (51), Ziesel

et l'auteur du présent travail pour le strontium et le baryum (57), Rakhovski et Stepanov pour le Ca (55) et très récemment par Okudaira (54).

Les courbes du Ba^+ et du Sr^+ présentent deux maxima (Fig.V.7). La courbe du sodium une fois chargée, où aucune structure n'est connue, est donnée comme témoin. Les changements de pente apparaissent pour 12,5 eV pour le baryum et 20 eV pour le strontium. Par analogie avec les observations faites sur les alcalins, nous avons évalué grossièrement l'énergie d'excitation pour des états excités du type $4p^5 5s^2 ns (n \geq 6)$, $4p^5 5s^2 n'd (n' \geq 4)$ dans le cas du strontium, et $5p^5 5d 6s^2$ et $5p^5 6s^2 7s$ pour le baryum. (voir appendice IV). Les états préionisés qui correspondent le mieux à l'énergie du changement de pente observé sont les états $4p^5 4d 5s^2$ pour le strontium et $5p^5 5d 6s^2$ pour le baryum.

La comparaison de nos résultats avec les études récentes faites par Okudaira (54) montre un bon accord dans le cas du strontium. Cet auteur observe en effet le changement de pente* vers 21,5 eV (20 eV pour notre travail). Les 2 maxima observés par Okudaira se situent à des énergies comparables à celles que nous observons ; le processus de préionisation observé par cet auteur semble plus abondant que dans nos observations. Ceci n'est pas surprenant car les valeurs respectives des deux maxima de nos expériences varient légèrement avec les conditions d'extraction.

Dans le cas du baryum, Okudaira observe 2 changements de pente à 15 eV et 19 eV. Le premier, à 15 eV, est très net et semble tout à fait correspondre à la valeur évaluée pour l'état $5p^5 5d 6s^2$ (14,5 eV). Le deuxième changement de pente, vers 19 eV, beaucoup plus faible, n'est pas observé dans nos expériences. L'amplitude relative des deux maxima ainsi que leur position en énergie sont en très bon accord avec nos résultats.

* Okudaira observe aussi deux autres changements de pente vers 19 et 24 eV. Cependant ceux-ci nous semblent peu convaincants et nous n'avons considéré que le changement de pente notable se produisant à 21,5 eV.

TABLEAU V.2

Processus de préionisation dans les courbes d'ionisation
des alcalino-terreux, du scandium et de l'yttrium une
fois chargés

Elément	Seuil du processus	Energie de quelques états préionisés eV	Potentiel d'ionisation double eV
Magnésium	$9,6^a; 12,4^a$	$2p^6 3p 3d \ ^1F \ 10,00^b; \ ^3D \ 10,35^b$	$22,67^b$
Calcium	$25^c; 25^d$ $25,5^e$	$3p^5 3d 4s^2 \sim 25,9 \dots 27,1$ $3p^5 4s^2 5s \sim 28,7$ $3p^5 4s^2 4d \sim 29 \dots 29,5$	$17,98^b$
Strontium	$20^g; 21,5^e$	$4p^5 5s^2 4d \sim 19^f$ $4p^5 5s^2 6s \sim 22,9^f$	$16,72^b$
Baryum	$12,5^g; 15^e$ 19^e (très faible)	$5p^5 6s^2 5d \sim 14,5^h$ $5p^5 6s^2 7s \sim 19^h$	$15,21^b$
Scandium	25^g	$3p^5 3d^2 4s^2 \sim 23^g$	$19,45^b$
Yttrium	21^g	$4p^5 4d^2 5s^2 \sim 21^g$	$18,0^b$

a : Réf.50

b : Réf.64

c : Réf.37

d : Réf.51

e : Réf.54

f : Réf.56

g : ce travail

h : Réf.57

Des travaux antérieurs (37,51) ont montré que des états préionisés du type $3p^5 3d4s^2$ sont la cause de l'existence d'un changement de pente dans la courbe d'ionisation de Ca^+ . Les résultats obtenus pour les alcalino-terreux sont regroupés dans le tableau (V.2). Il est remarquable de constater que Ca^+ , Sr^+ , Ba^+ présentent des processus de préionisation importants attribuables à l'excitation d'un électron p dans des orbitales s ou d de nombre quantique principal supérieur, ceci en parallèle avec les processus observés dans les alcalins pour des états du type $np^5(n+1)s^2$. L'ion Mg^+ présente un comportement différent, la contribution des états préionisés étant très faible et les états impliqués correspondant plutôt à une double excitation des électrons s. Ce comportement différent est à rapprocher de celui du sodium où aucune préionisation n'apparaît.

V.4. PREIONISATION DANS LE SCANDIUM ET L'YTTRIUM

Nous avons recherché des structures dues à des préionisations du même type que celles observées pour les alcalins et les alcalino-terreux dans les éléments du groupe III de la classification périodique. Nous n'avons observé que le processus direct d'ionisation de l'électron p extérieur, pour l'aluminium, le gallium, l'indium (voir appendice I). La courbe d'ionisation du scandium ($Z = 21$) une fois chargé, par contre, indique l'existence d'états préionisés (Fig.V.8). Le seuil du processus supérieur apparaît à 25 eV. Les états de ScI , comportant l'excitation d'un électron p ne sont pas connus, nous avons donc, comme dans le cas du baryum et du strontium, évalué l'énergie de l'état le plus bas correspondant à l'excitation d'un électron p : $ScI 3p^5 3d^2 4s^2$ (appendice IV). L'énergie de cet état est 23 eV. Cette valeur rend compte de nos résultats, compte tenu des erreurs expérimentales et de l'approximation faite sur la valeur calculée. Le deuxième maximum est obtenu pour une énergie de l'ordre de 30 eV.

La courbe d'ionisation de l'yttrium ($Z = 39$) une fois chargé présente aussi 2 maxima, (Fig.V.8), le deuxième étant attribuable à la préionisation. Le changement de pente apparaît pour 21 ± 1 eV et l'énergie de l'état dans lequel un électron 4p est promu dans la couche 4d ($4p^5 4d^2 5s^2$) est estimée à 21 eV (appendice IV). Nous avons utilisé la valeur E_{4p} donnée par Lotz (63). Le deuxième maximum se situe à une énergie voisine de 30 eV.

V.5. PREIONISATIONS DOUBLES

Nous avons vu que l'excitation de deux électrons externes ou d'un électron plus interne peut conduire à un état atomique excité, dont l'énergie se trouve être au-dessus de la première limite d'ionisation. Dans certains cas, et notamment dans les alcalino-terreux pour lesquels le potentiel d'ionisation double est relativement faible (les deux électrons s externes sont faiblement liés), l'état excité de l'atome neutre peut avoir une énergie supérieure à l'énergie de double ionisation, de sorte qu'il pourra se préioniser par transition non radiative, soit dans le continuum d'ionisation simple,



soit dans le continuum d'ionisation double,



Le tableau (V.2) montre que dans le cas des ions deux fois chargés du calcium, du strontium, du scandium et de l'yttrium, la préionisation double est possible énergétiquement. Les états excités ayant une énergie faiblement supérieure au potentiel d'ionisation double, ils apparaîtront sur la courbe d'ionisation de l'ion deux fois chargé très près du seuil. (Naturellement à

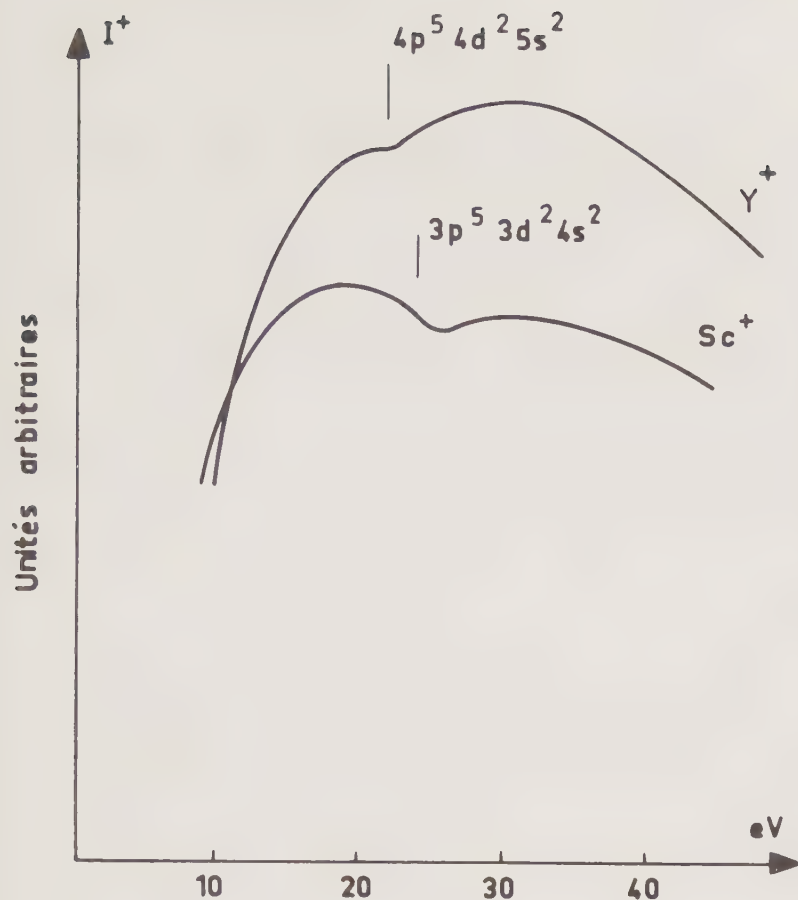


Fig. V.8. Courbes d'ionisation de Y^+ et Sc^+ .

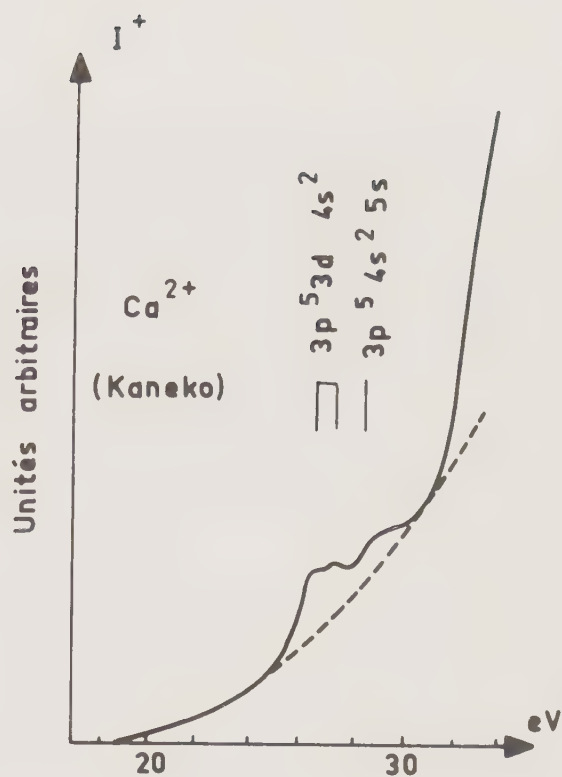


Fig. V.9. Préionisation double près du seuil pour Ca^{2+} (réf. 51)

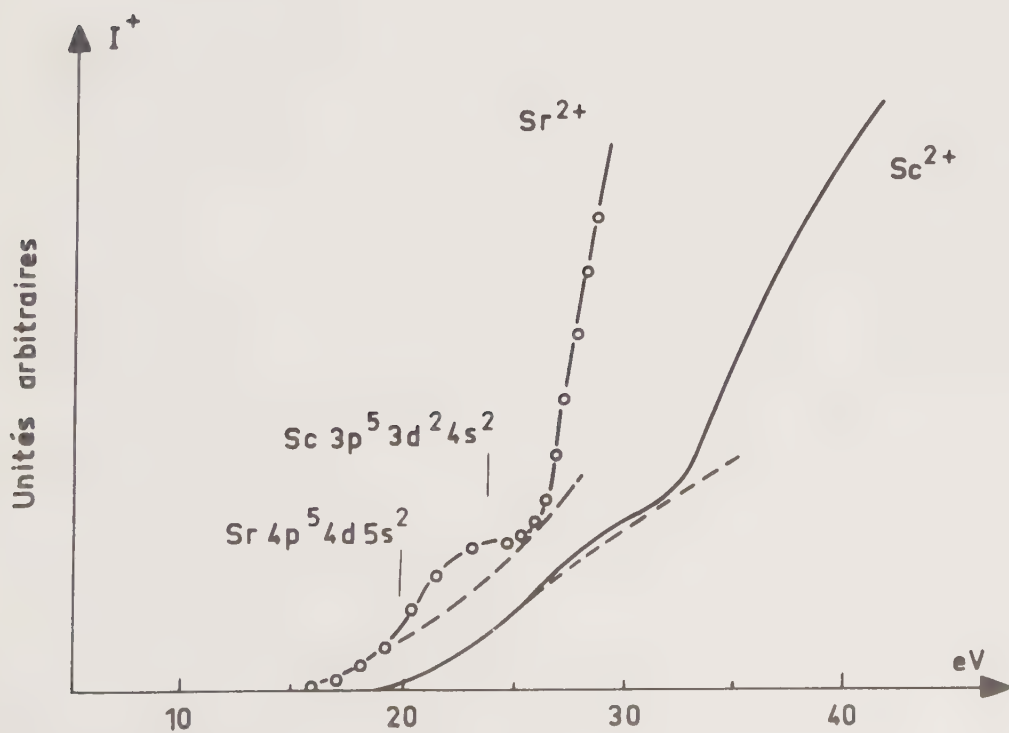


Fig. V.10. Bosses de préionisation double près du seuil pour Sr^{2+} et Sc^{2+} .

la même énergie dans l'ion simplement et doublement chargé).

Nous avons vu (Chap.III) que les ions $2+$ des alcalino-terreux et du scandium présentaient aussi un effet Auger très net non loin du seuil, de sorte que la courbe d'ionisation se présente de façon complexe, trois processus contribuant à la formation de l'ion de charge 2 :

- Le processus direct
- Le processus de préionisation double (s'il existe)
- Le processus Auger.

La première structure due à la préionisation double apparaît dans le travail de Kaneko (51) sur le calcium (Fig.V.9), à l'aide d'une source d'électrons monocinétiques du type RPD. Cet auteur n'a pas fait la relation entre les bosses de préionisation de l'ion $2+$ et la structure observée sur l'ion $1+$. Ces anomalies apparaissent toutes deux vers 25 eV, indiquant qu'elles proviennent du même état qui est l'état $3p^5 3d4s^2$.

Nous avons, pour notre part, mis en évidence une préionisation double dans le strontium et le scandium. La préionisation double -possible- n'a pas pu être observée pour l'yttrium car ce métal est très difficile à vaporiser, la température à atteindre (environ 1600°C) étant tout à fait à la limite des possibilités de notre appareil. Nous n'avons pas pu obtenir de courbe d'ionisation satisfaisante pour l'ion Y^{2+} .

La figure (V.10) présente les courbes des ions deux fois chargés du strontium et du scandium. Pour Sr^{2+} , la structure due à la préionisation double apparaît vers 20 eV c'est-à-dire à la même valeur de l'énergie que le changement de pente observé sur la courbe de l'ion Sr^+ . Un des principaux états responsables paraît être l'état $4p^5 4d5s^2$. Nagata et coll (59) ont aussi observé dans l'ion Sr^{2+} une bosse attribuable à la préionisation double. Ces auteurs, dans le but de réduire l'effet de la distribution d'énergie des électrons, ont utilisé une méthode analytique mise au point par Winters (105).

L'accord entre la courbe de Nagata et la nôtre est bon, si ce

n'est un décalage de l'échelle des énergies qui est difficilement explicable. Un bon repère peut être choisi : c'est l'énergie du processus Auger qui correspond à l'énergie de la couche 4p. Lotz (63) et Krause (58) donnent des valeurs identiques pour les couches N_2 et N_3 : respectivement 23 eV et 22 eV. Le changement de pente est situé dans nos courbes vers 25 eV, et vers 28 eV dans les courbes de Nagata. Les valeurs de Krause ou de Lotz sont données avec une incertitude de ± 2 eV, ceci étant compatible avec les résultats que nous avons obtenus^{*}.

La structure attribuable à la préionisation est beaucoup plus faible dans le cas du scandium 2+; néanmoins elle apparaît avec certitude et son seuil, voisin de 25-26 eV, montre qu'il s'agit des mêmes états que ceux qui sont observés sur la courbe de Sc^+ , et en particulier l'état $3p^5 3d^2 4s^2$. Nous ne connaissons aucune autre étude du scandium à l'état de vapeur par impact électronique.

La courbe d'ionisation du scandium deux fois chargé montre aussi deux autres changements de pente à 47 et 70 eV (Fig. III.6). Ceux-ci ne semblent correspondre à aucune énergie d'excitation ou d'ionisation particulière de l'atome, et nous n'avons jusqu'ici trouvé aucune explication pour ces modifications de la courbe. Des anomalies de ce type, non encore expliquées d'ailleurs, ont été observées par de nombreux auteurs, notamment pour les ions une fois chargés des gaz rares : Ar^+ (18,33), Xe^+ et Kr^+ (33,39). Récemment Morrison et coll (106) ont suggéré une relation entre la décroissance observée sur la section efficace de Ar^+ et le potentiel d'apparition de Ar^{2+} . Cependant l'accord est pauvre entre l'énergie d'apparition du changement de pente dans Ar^+ (~ 60 eV) et le potentiel d'ionisation double de l'argon (43,37 eV). Dans le cas du scandium, le premier changement de pente à 47 eV n'est pas trop éloigné du potentiel d'ionisation

* Ce décalage de 3 eV est d'autant plus curieux qu'il ne se produit pas pour Ba^{2+} qui est aussi étudié par Nagata et coll. Dans ce cas Nagata et nous-mêmes observons un changement de pente situé à 21 eV, ceci en parfait accord avec la valeur de 20 eV donnée par Krause (58) pour l'énergie de la couche $O_{2,3}$ du baryum.

triple (44,20 eV), mais le second changement de pente à 70 eV n'a aucun rapport avec un quelconque potentiel d'ionisation.

La probabilité de préionisation simple d'un état atomique excité caractérisé par une fonction d'onde initiale ψ_i , donnant un état final ψ_f comprenant un ion et un électron est donnée par Wu (98) :

$$P = \frac{4\pi^2}{h} \left| \int \psi_i^* \left(\sum \frac{e^2}{r_{kj}} \right) \psi_f d\tau \right|^2$$

l'état du continuum devant avoir la même symétrie que l'état initial. Aussi longtemps que les fonctions d'onde considérées sont des produits antisymétrisés de fonctions d'ondes monoélectroniques, la préionisation double, transition à trois électrons, est interdite. En effet l'opérateur coulombien est à deux électrons et chacune des intégrales s'annule du fait de l'orthogonalité des fonctions d'onde initiale et finale du troisième électron (56). Cependant cette règle de sélection n'est pas absolue, puisque en fait les fonctions d'onde réelles ne sont pas des déterminants de Slater. De plus, les fonctions d'onde à un électron n'étant pas identiques pour l'état excité et pour l'ion, elles ne sont par conséquent pas rigoureusement orthogonales.

Si le processus de préionisation simple, permis, est beaucoup plus probable que la préionisation double, cette dernière n'est cependant pas négligeable, et nous avons évalué à 3 % la probabilité de préionisation double par rapport à la préionisation simple dans le Sr^{2+} et à environ 2 % dans le cas du Sc^{2+} . Il est certain que l'étude de ces structures de préionisation simple ou double serait très intéressante avec une source d'électrons monocinétiques. La meilleure résolution obtenue permettrait de préciser les états préionisés considérés et favoriserait une évaluation plus précise de la probabilité de préionisation double.

V.6. PREIONISATIONS DANS L'IONISATION DES IONS PAR IMPACT ELECTRONIQUE

Des calculs effectués par Bely ont montré (104) que la préionisation devait jouer un rôle très important dans la section efficace d'ionisation d'ions, par impact électronique. Le processus primaire étant une excitation, les structures de préionisation observées renseignent sur l'énergie des états excités et sur les sections efficaces d'excitation de tels états. La section efficace d'excitation d'atomes neutres est nulle au seuil d'excitation de sorte que la localisation précise de l'état excité est rendue délicate. Par contre, pour les ions, la section efficace d'excitation est finie au seuil, l'énergie de l'état excité est donc facilement déterminée puisque le changement de pente est très brutal. Une modification de ce type a été observée par Dolder et coll. dans la courbe d'ionisation de l'ion Ba^+ (108). Le principal état préionisé responsable est, comme dans le cas de l'atome neutre, dû à l'excitation d'un électron $5p(5p^5 6s 5d)$. Il est situé à 17,2 eV de l'état fondamental de l'ion, en accord avec les calculs effectués par Bely et coll (107). La structure apparaît plus nettement pour l'ion Ba^+ que pour l'atome, conformément aux prévisions théoriques.

Remarquons que pour l'ionisation de Mg^+ , Martin et al (109) n'ont mis en évidence aucune des structures de préionisation prévues par Bely (104), pour la série isoélectronique du sodium. Nous avons déjà remarqué - ceci ne constituant pas un argument décisif - que, dans l'ionisation des atomes des groupes I et II, Na et Mg présentaient un comportement apparemment anormal. En effet, à la fois pour K, Rb, Cs, et pour Ca, Sr et Ba, on observe une contribution liée aux états préionisés dûs à l'excitation d'un électron p. De tels états sont possibles pour Na et Mg, et cependant leur existence n'est pas observée sur les courbes d'ionisation de Na^+ et Mg^+ . Moores et Nussbaumer (110), s'appuyant sur des arguments théoriques, pensent que les calculs de Bely surestiment l'effet de la préionisation pour Mg^+ . Ces auteurs estiment que cet effet, plus faible, peut apparaître comme une légère croissance plutôt que comme un changement de pente brutal.

Dans un article récent, Bely et coll (107) prévoient théoriquement une contribution importante des états préionisés à l'ionisation des ions Ca^+ , Sr^+ et Y^+ . Les structures observées pour l'ionisation des neutres Ca et Sr sont déjà bien connues. En ce qui concerne l'yttrium, dont nous ne connaissons pas d'autre étude par impact électronique, nous apportons un élément de confirmation en observant une structure de préionisation dans l'atome neutre. Le scandium et le lanthane présentent beaucoup d'analogies avec l'yttrium. Nous avons montré pour le scandium l'importance des états préionisés ; ils existent probablement aussi dans le cas du lanthane. L'ionisation des ions Sc^+ , Y^+ et La^+ serait donc aussi très intéressante. Cependant ces métaux sont relativement réfractaires et la production d'une densité suffisante d'ions n'est certainement pas aisée.

o o
o

C O N C L U S I O N

Nous avons apporté une contribution à la compréhension des processus d'ionisation positive dans un domaine où fort peu de mesures sont faites. Le rôle fondamental de l'effet Auger, en tant que mécanisme d'ionisation multiple, a été souligné tout au long de ce travail. Nous avons montré de plus qu'il était fréquemment nécessaire, pour rendre compte des charges observées, d'émettre l'hypothèse d'éjections supplémentaires d'électrons, soit au cours de l'ionisation primaire, soit au cours d'une transition Auger. Ces éjections ont été mises en évidence de façon très nette sur quelques exemples. Dans d'autres cas, le mécanisme d'ionisation proposé n'est qu'une ébauche et son élaboration précise ne pourra se faire qu'avec de nouvelles données, à la fois théoriques pour la connaissance des probabilités des transitions Auger en couche M ou N, et expérimentales pour la mesure de l'énergie des électrons éjectés.

Nous avons par ailleurs, pour le strontium, le baryum, le scandium et l'yttrium, montré que des états neutres préionisés, d'énergie élevée par rapport à l'état fondamental, contribuaient à la production d'ions simplement, ou parfois même, doublement chargés. Des études d'absorption X-UV (5 eV à 50 eV) sur ces vapeurs métalliques seraient assurément très intéressantes car elles permettraient, d'une part de déterminer avec précision les états excités concernés, et d'autre part d'apporter des informations sur leur interaction avec le continuum.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) P.AUGER, J.Phys.Radium, 6, 205 (1925) ; Ann.de Phys., 6, 183 (1926)
- (2) W.MELHORN, Z.Physik, 160, 247 (1960) ; 187, 21 (1965) ; 208, 1 (1968)
- (3) H.KORBER et W.MELHORN, Z.Physik, 191, 217 (1966)
- (4) K.SIEGBAHN et coll, "ESCA, Atomic, molecular and solid state structure studied by means of electron spectroscopy " (Almquist et Wiksells Uppsala 1967)
- (5) K.SIEGBAHN et coll, "ESCA applied to free molecules", North Holland publish. C° Amsterdam (1969)
- (6) W.E.MODDEMAN, T.A.CARLSON, M.O.KRAUSE, B.P.PULLEN, W.E.BULL, G.K.SCHWEITZER, J.Chem.Phys., 55, 2317 (1971)
- (7) E.H.S.BURHOP, "The Auger effect", Cambridge University press (1952)
- (8) R.W.FINK, R.C.JOPSON, H.MARK, G.D.SWIFT, Rev.Mod.Phys., 38, 513 (1966)
- (9) J.A.R.SAMSON, "Advances in atomic and molecular physics", p.177, Ed. by D.R.Bates, Academic Press, New-York (1966)
- (10) F.WUILLEUMIER et M.O.KRAUSE, Int.Conf.on electron spectroscopy, Asilomar California (à publier dans les "Proceedings of the Conference" North Holland Amsterdam (1972)
- (11) T.A.CARLSON, M.O.KRAUSE, Phys.Rev.Letters, 14, 390 (1965)
- (12) T.A.CARLSON, M.O.KRAUSE, Phys.Rev., 137 A1655 (1965)
- (13) J.P.ZIESEL, Thèse, Paris (1969)
- (14) G.N.OGURTSOV, Rev.Mod.Phys., 44, 1 (1972)
- (15) A.K.EDWARDS et M.E.RUDD, Phys.Rev., 170, 140 (1968)

- (16) M.O.KRAUSE, F.A.STEVIE, L.J.LEWIS, T.A.CARLSON, W.E. MODDEMAN, Phys.Letters, 31A, 81 (1970)
- (17) D.J.VOLZ et M.E.RUDD, Phys.Rev., A2, 1395 (1970)
- (18) P.T.SMITH, Phys.Rev., 36, 1293 (1930)
- (19) B.PONTECORVO, D.H.W.KIRKWOOD et G.C.HARME, Phys.Rev., 75, 982 (1949)
- (20) A.H.SNELL et F.PLEASANTON, Phys.Rev., 100, 1396 (1955)
- (21) A.H.SNELL et F.PLEASANTON, Proc.Roy.Soc., A241, 141 (1957)
- (22) L.G.PARATT, Phys.Rev., 49, 502 (1936)
- (23) L.G.PARATT, Phys.Rev., 49, 132 (1936)
- (24) W.M.CADY et D.H.TOMBOULIAN, Phys.Rev., 59, 38 (1941)
- (25) T.ABERG et J.UTRIAINEN, Phys.Rev.Lett., 22, 1346 (1969)
- (26) F.WUILLEUMIER, Thèse, Paris (1969)
- (27) T.A.CARLSON, M.O.KRAUSE et N.E.MODDEMAN, "Colloque international sur les processus électroniques simples et multiples du domaine X et X-UV". Supplément au Journal de Physique, 32, p.C₄76 (1971)
- (28) T.A.CARLSON, Phys.Rev., 156, 142 (1967)
- (29) M.O.KRAUSE, T.A.CARLSON, W.E.MODDEMAN, réf.27 page C₄139
- (30) T.A.CARLSON et M.O.KRAUSE, Phys.Rev.Letters, 17, 1079 (1966)
- (31) T.A.CARLSON et M.O.KRAUSE, Phys.Rev., 140, 1057 (1965)
- (32) M.O.KRAUSE et T.A.CARLSON, Phys.Rev., 149, 52 (1966)
- (33) F.A.STUBER, J.Chem.Phys., 42, 2639 (1955)
- (34) A.GAUDIN et R.HAGEMANN, J.Chim.Phys., 64, 1209 (1967)
- (35) B.L.SCHRAM, A.J.H.BOERBOOM, J.KISTEMAKER, Physica, 32, 185 (1966)
- (36) B.L.SCHRAM, Physica, 32, 197 (1966)
- (37) F.FIQUET-FAYARD et M.LAHMANI, J.Chim.Phys., 59, 1050 (1962)
- (38) J.P.ZIESEL, J.Chim.Phys., 62, 328 (1965)
- (39) R.E.FOX, Advances in mass spectrometry, Pergamon Press (1959) p.397

- (40) J.T.TATE et P.T.SMITH, Phys.Rev., 46, 773 (1934)
- (41) F.FIQUET-FAYARD, J.Chim.Phys., 59, 439 (1962)
- (42) A.N.NESMEYANOV "Vapor pressure of the chemical elements",
Elsevier publications, Amsterdam (1963)
- (43) R.E.HONIG, R.C.A. Review, 23, 567 (1962)
- (44) C.K.CRAWFORD et K.L.WANG, J.Chem.Phys., 47, 4667 (1967)
- (45) B.L.SCHRAM, A.J.H.BOERBOOM, W.KLEINE, J.KISTEMAKER, Physica
32, 749 (1966)
- (46) M.J.VAN DER WIEL, Th.M.EL SHERBINI, L.VRIENS, Physica, 42,
411 (1969)
- (47) Th.M.EL SHERBINI, M.J.VAN DERWIEL, F.J.DE HEER, Physica,
48, 157 (1970)
- (48) L.J.KIEFFER et G.H.DUNN, Rev.Mod.Phys., 38, 1 (1966)
- (49) L.J.KIEFFER, "Compilation of cross section data JILA
report (1969) Boulder Colorado USA
- (50) Y.KANEKO, J.Phys.Soc.Japan, 11, 2288 (1961)
- (51) Y.KANEKO, I.KANOMATA, J.Phys.Soc.Japan, 18, 1822 (1963)
- (52) S.OKUDAIRA, Y.KANEKO, I.KANOMATA, J.Phys.Soc.Japan, 28,
1536 (1970)
- (53) Y.OKUNO, K.OKUNO, Y.KANEKO, I.KANOMATA, J.Phys.Soc.Japan,
29, 164 (1971)
- (54) S.OKUDAIRA, J.Phys.Soc.Japan, 29, 409 (1970)
- (55) V.I.RAKHOVSKII et A.M.STEPANOV, Traduct.anglaise "High
temperatures", 7, 1001 (1969)
- (56) J.P.ZIESEL, J.Chim.Phys., 64, 695 (1967)
- (57) J.P.ZIESEL et R.ABOUAF, J.Chim.Phys., 64, 702 (1967)
- (58) M.O.KRAUSE, "Electron energy levels in free atoms (Z=1→60)
ORNL T.M. 2943 (1970) OAK RIDGE Tennessee
- (59) T.NAGATA, S.OKUDAIRA, Y.KANEKO, I.KANOMATA, Mass Spectros-
copy, 17, 755 (1969)

- (60) G.H.WANNIER, Phys.Rev., 100, 1180 (1955)
- (61) S.GELTMAN, Phys.Rev., 102, 171 (1956)
- (62) R.ABOUAF, Phys.Letters, 35A, 319 (1971)
- (63) W.LOTZ, J.Opt.Soc.Am., 60, 206 (1970)
- (64) C.E.MOORE, Circular NBS N° 467, "Atomic Energy Levels"
- (65) R.ABOUAF, J.de Physique, 31, 277 (1970)
- (66) H.E.STANTON et J.E.MONAHAN, Phys.Rev., 119, 711 (1960)
- (67) J.E.MONAHAN et H.E.STANTON, J.Chem.Phys., 37, 2564 (1962)
- (68) B.L.SCHRAM, A.J.BOERBOOM, M.J.VAN DER WIEL, F.J.DE HEER, J.KISTEMAKER, Advances in Mass Spectrometry, 3, 273 (1964)
- (69) F.FIQUET-FAYARD, réf.68 page 284
- (70) F.FIQUET-FAYARD, J.CHIARI, F.MULLER et J.P.ZIESEL, J.Chem. Phys., 48, 478 (1968)
- (71) R.ABOUAF, J.de Physique, 32, 603 (1971)
- (72) J.P.ZIESEL, J.Chim.Phys., 64, 706 (1967)
- (73) F.BLOCH, Phys.Rev., 48, 187 (1935)
- (74) E.L.FEINBERG, J.Phys.URSS, 4, 423 (1941)
- (75) A.MIGDAL, J.Phys.URSS, 4, 449 (1941)
- (76) J.S.LEVINGER, Phys.Rev., 90, 11 (1953)
- (77) T.A.CARLSON, Phys.Rev., 130, 2361 (1963) ; 131, 676 (1963) ; 129, 2220 (1962)
- (78) M.O.KRAUSE, T.A.CARLSON, R.D.DISMUKES, Phys.Rev., 170, 37 (1968)
- (79) T.A.CARLSON, W.E.MODDEMAN, M.O.KRAUSE, Phys.Rev., A1, 1406 (1970)
- (80) F.W.BYRON, C.J.JOACHAIN, Phys.Letters, 24A, 616 (1967) ; Phys.Rev., 164, 1 (1972)
- (81) R.L.BROWN, Phys.Rev., A1, 586 (1970)
- (82) T.ABERG, Phys.Rev., 156, 35 (1967)

- (83) A.G.SHENSTONE, Phys.Rev., 38, 873 (1935)
- (84) H.BEUTLER, Z.Physik, 93, 177 (1935)
- (85) R.E.HUFFMAN, Y.TANAKA, J.C.LARRABEE, J.Chem.Phys., 39, 902
(1963)
- (86) a) U.FANO, Nuovo Cimento, 12, 156 (1935)
b) U.FANO, Phys.Rev., 124, 1866 (1961)
- (87) U.FANO et J.W.COOPER, Phys.Rev., 137A, 1364 (1965)
- (88) E.N.LASSETTRE et S.SILVERMAN, J.Chem.Phys., 40, 1265 (1964)
- (89) K.CODLING, R.P.MADDEN et D.L.EDERER, Phys.Rev., 155, 26
(1967)
- (90) R.P.MADDEN et K.CODLING, Astrophys.Journal, 141, 364 (1965)
- (91) M.E.LEVY et R.E.HUFFMAN, J.Quant.Spectros.Radiat.Transt.,
9, 1349 (1969)
- (92) J.D.MORRISON, J.Chem.Phys., 40, 2488 (1964)
- (93) J.D.MORRISON, Bull.Soc.Chim.Belges, 73, 99 (1964)
- (94) H.W.SCHNOPPER, Phys.Rev., 131, 2558 (1963)
- (95) W.M.HICKAM, Phys.Rev., 95, 703 (1954)
- (96) N.C.BLAIS et J.B.MANN, J.Chem.Phys., 33, 100 (1960)
- (97) B.CABAUD, R.UZAN, P.NOUNOU, Int.Journal of Mass.Spectrom.
and ion Phys., 6, 89 (1971)
- (98) T.A.YOU.WU, Phys.Rev., 66, 291 (1944)
- (99) R.E.HUFFMAN et J.D.KINNEY, Phys.Rev., 137, A1058 (1965)
- (100) K.J.NYGAARD, J.Chem.Phys., 49, 1995 (1968)
- (101) Yu.F.KORCHEVOI et A.M.PRZONSKI, Soviet Physics JETP, 24, 1039
(1967)
- (102) G.O.BRINK, Phys.Rev., 127, 1204 (1962)
- (103) I.P.ZAPESOCHNYI et I.S.ALEKSAKHIN, Soviet Physics, JETP,
18, 41 (1969)
- (104) W.BRLEY, J.Phys.B.1, 23 (1968)

- (105) R.E.WINTERS, J.H.COLLINS et W.L.COURCHENE, J.Chem.Phys.,
45, 1931 (1966)
- (106) J.D.MORRISON et J.C.TRAEGER, J.Chem.Phys., 53, 4053 (1970)
- (107) O.BELY, S.B.SCHWARTZ et J.L.VAL, J.Phys., B4, 1482 (1971)
- (108) B.PEART et K.T.DOLDER, J.Phys., B1, 872 (1968)
- (109) S.O.MARTIN, B.PEART et K.T.DOLDER, J.Phys., B1, 537 (1968)
- (110) D.L.MOORES et H.NUSSBAUMER, J.Phys., B3, 161 (1970)
- (111) R.B.CAIRNS, H.HARRISON et R.I.SCHOEN, Phys.Rev., 183, 52
(1969)
- (112) T.N.CHANG, T.ISHIHARA et R.I.POE, Phys.Rev.Lett., 27, 838
(1971)
- (113) D.BOHM, "Quantum Theory", Prentice Hall (1951).

o o
o

APPENDICE I

Abondance des ions multiplement chargés à $E = 1000 \text{ eV}$ (1)

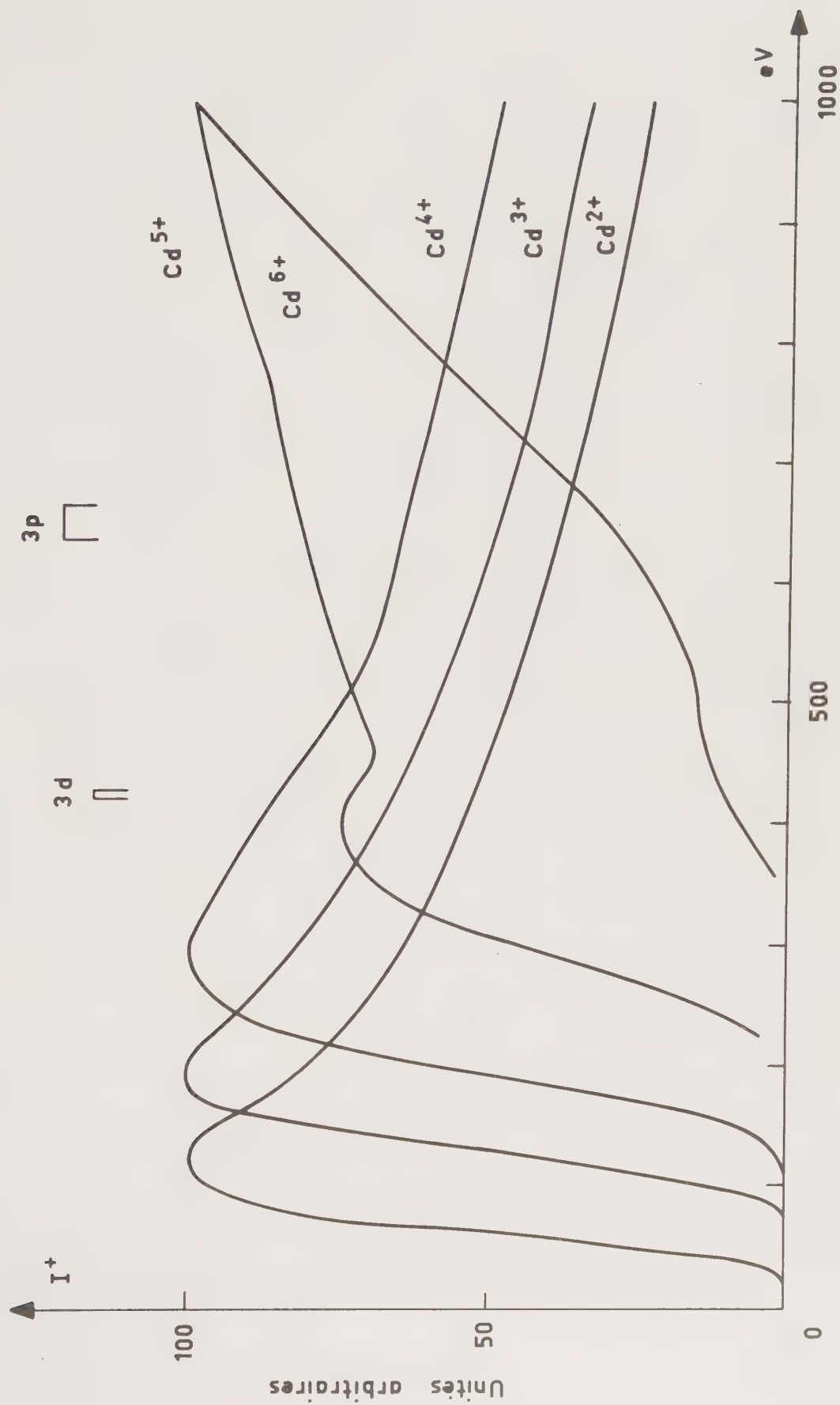
	Cadmium	Indium	Manganèse	Argent $\sigma \text{ cm}^2 \times 10^{-19}$ (2)	Réf.44
1+	100.000	100.000	100.000	350	350
2+	26.000	28.300	12.200	61	56
3+	8.000	9.800	3.000	18,4	
4+	2.200	2.300	660	5,6	
5+	700	730	120	3,8	
6+	260	620	16	3,1	
7+	~ 80	75		0,33	
8+	~ 15	~ 8			
	Aluminium	Gallium	Scandium	Cuivre (3) $\sigma \text{ cm}^2 \times 10^{-19}$	Réf.49
1+	100.000	100.000	100.000	700	700
2+	4.000	15.000	33.500	140	130
3+	1.000	1.950	7.500	45	
4+		850	740	13	
5+		140	142	2,5	
6+		20		0,3	

(1) On ne trouvera pas ici les ions de Y, Sr et Ba. En effet, nous n'avons pu observer que Y^+ et les ions multi-chargés de Sr et Ba ont surtout été étudiés par J.P.Ziesel (Réf. 36 et 57).

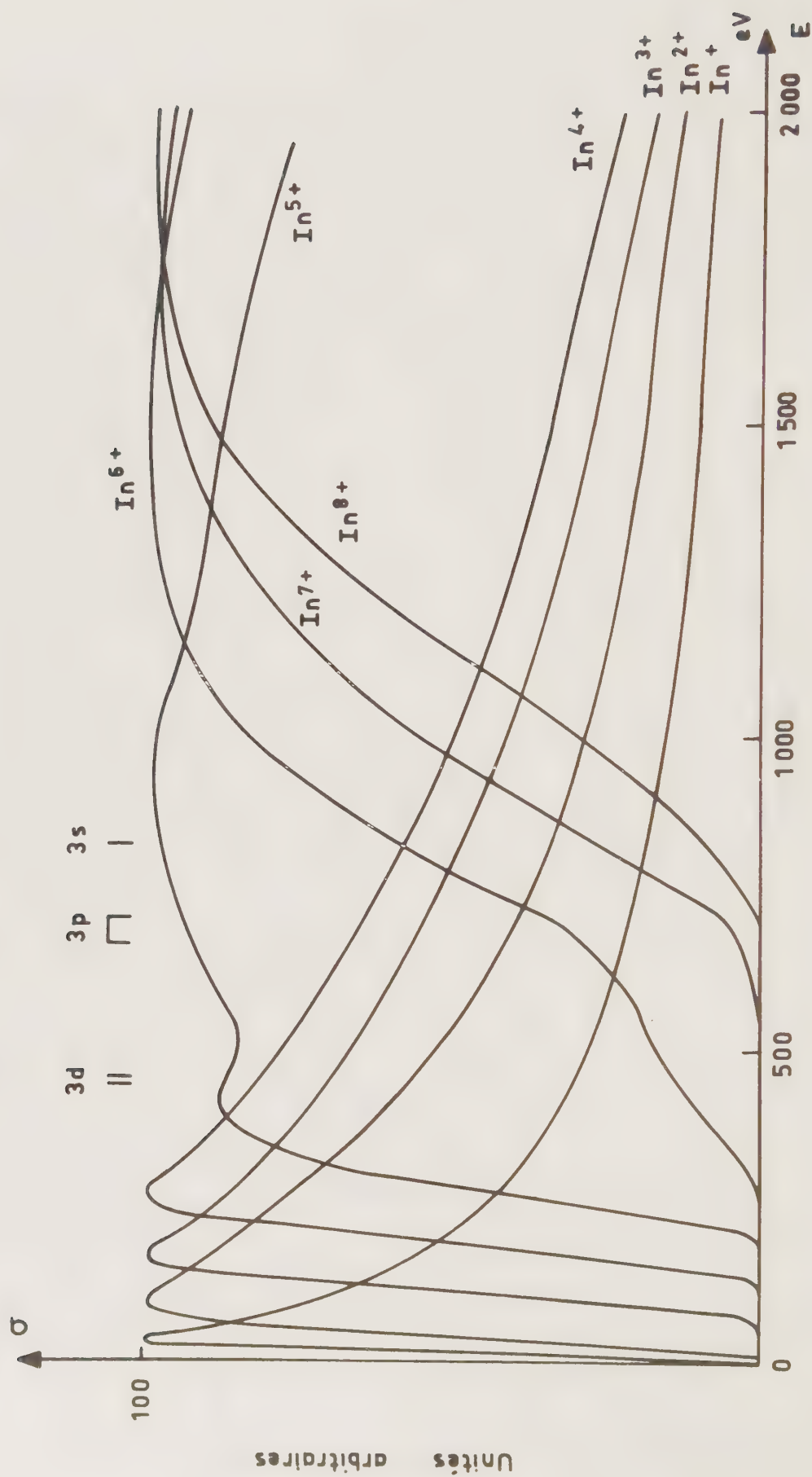
(2) Nos valeurs ont été ajustées à la valeur absolue donnée par Crawford et coll (44).

(3) Valeurs ajustées à celles de Crawford (cité dans Réf.49)

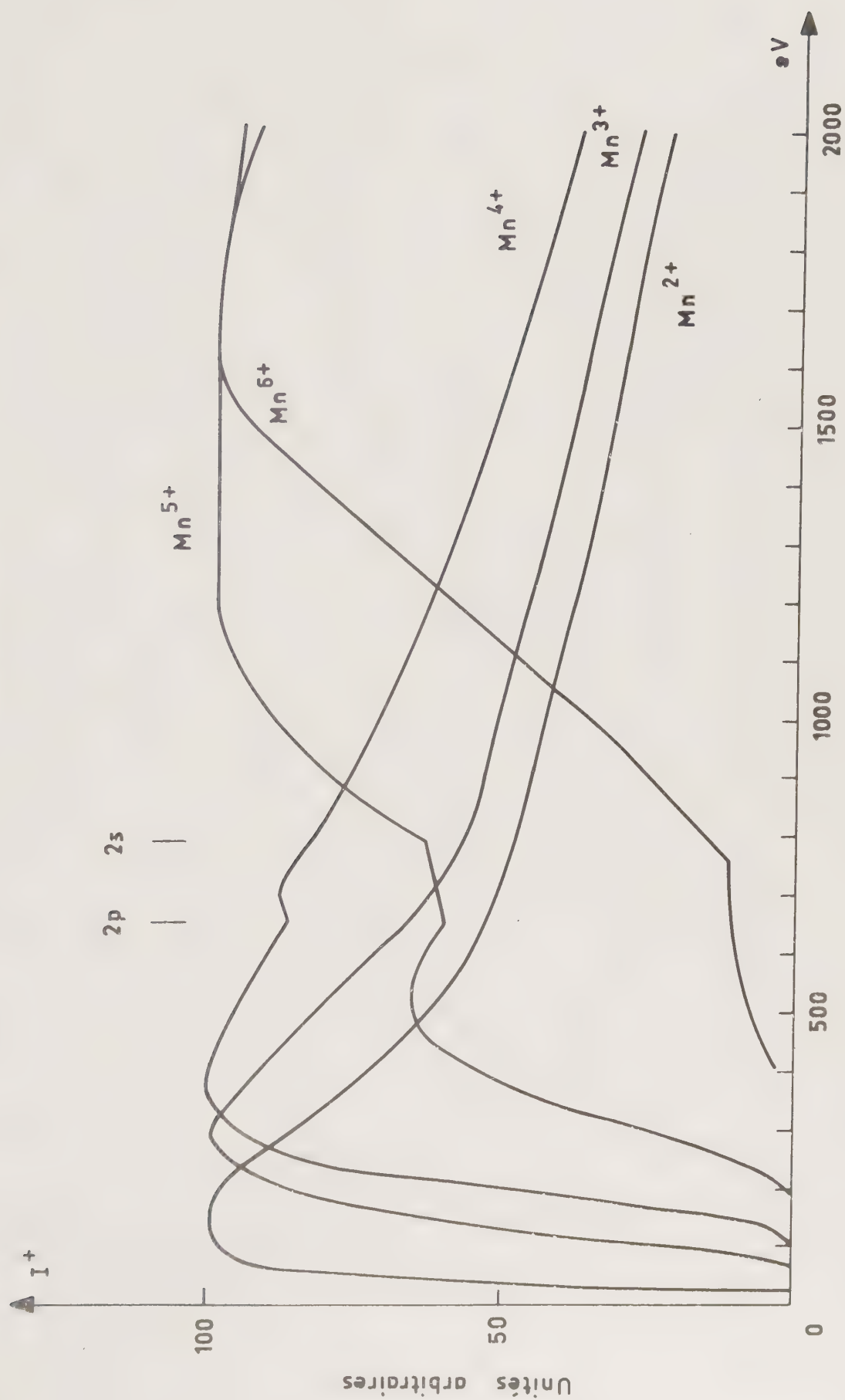
CADMIUM

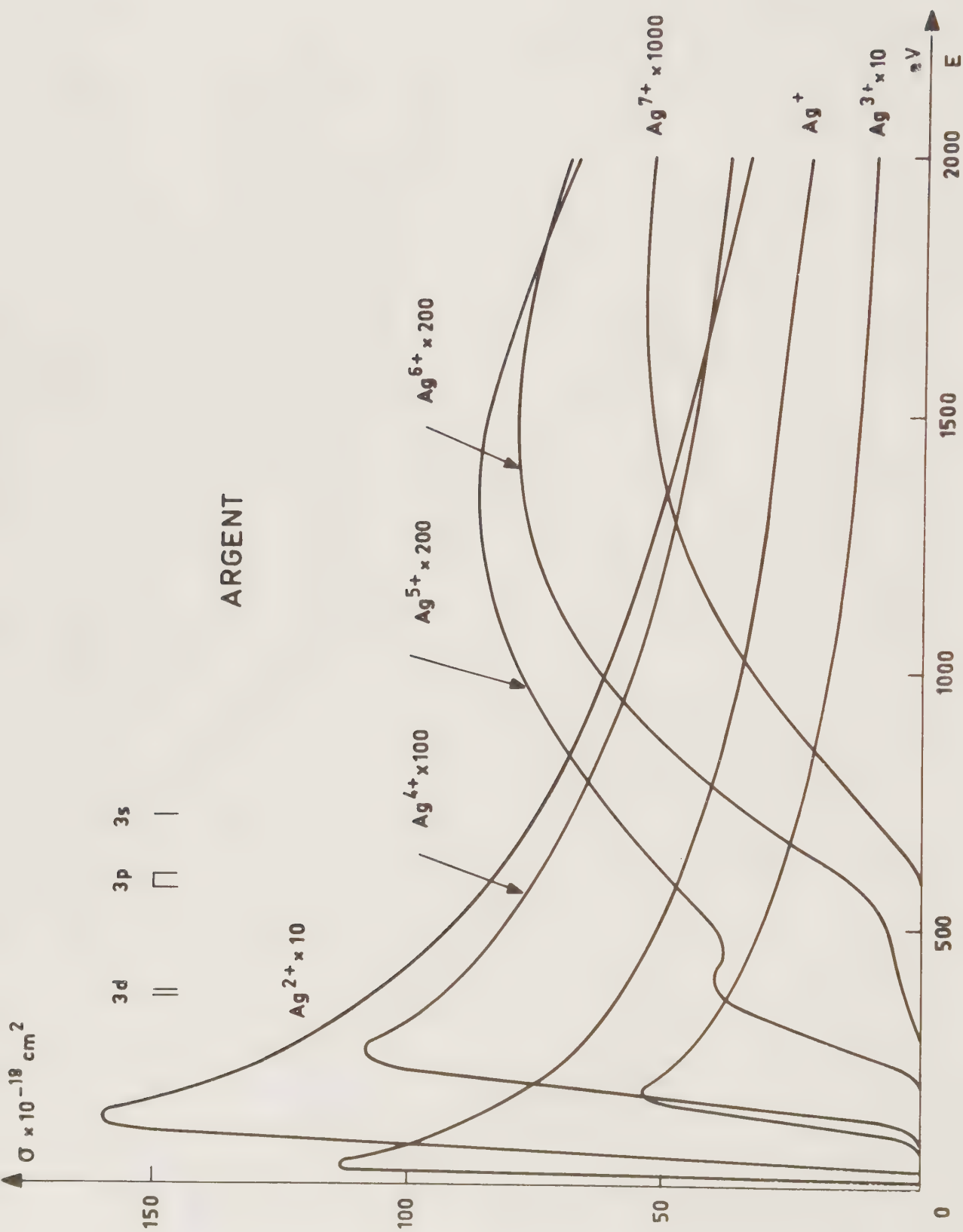


INDIUM

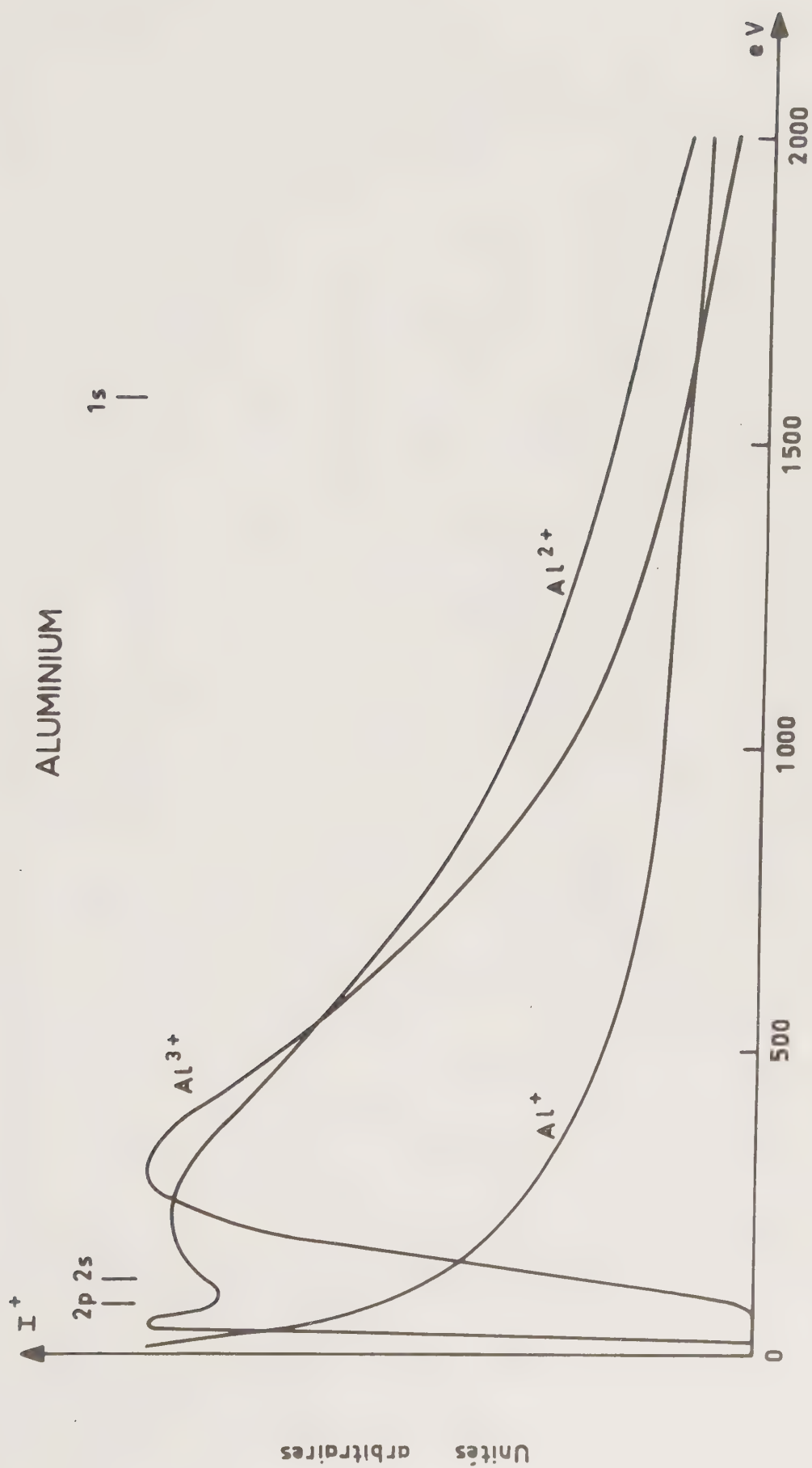


MANGANESE

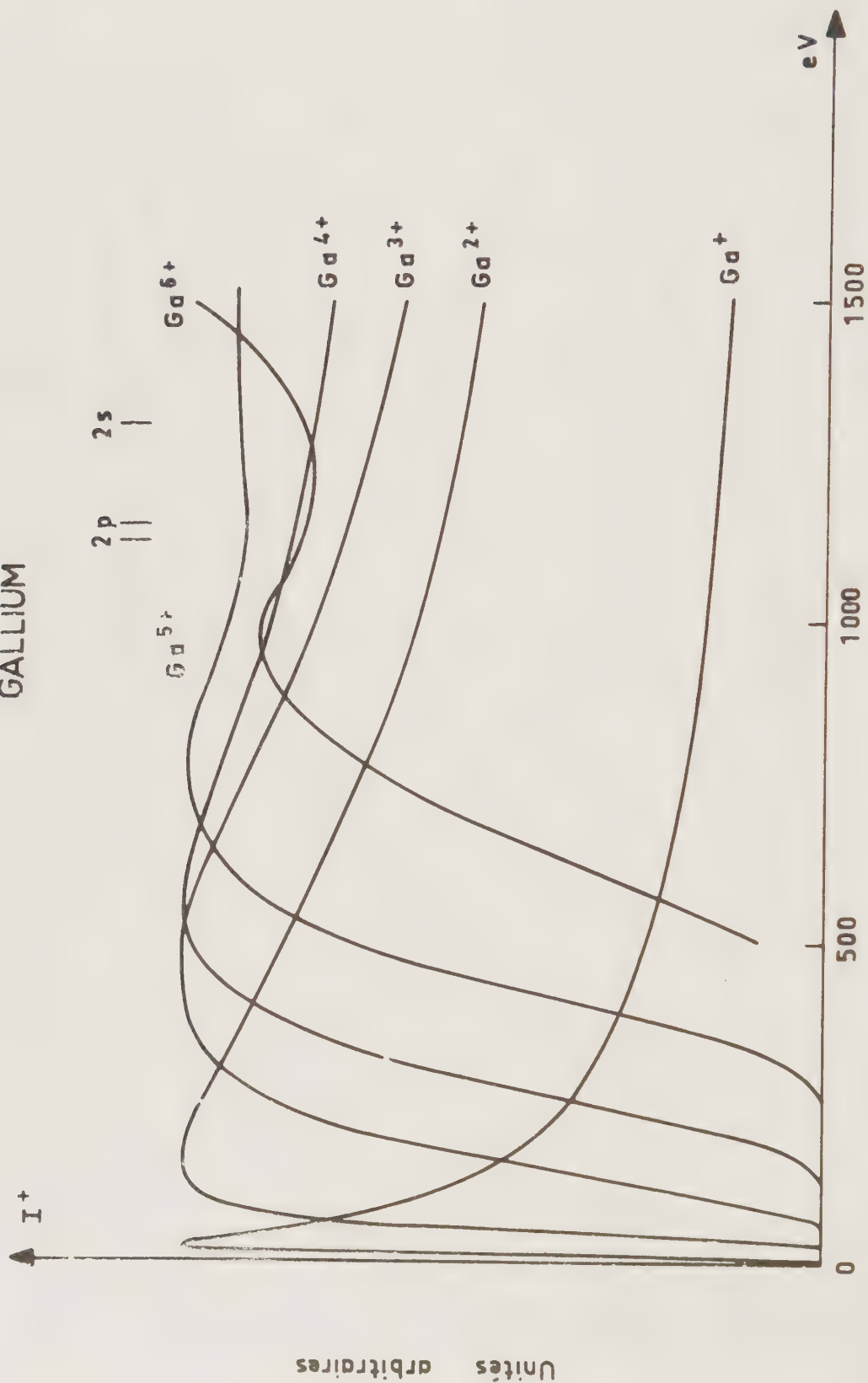


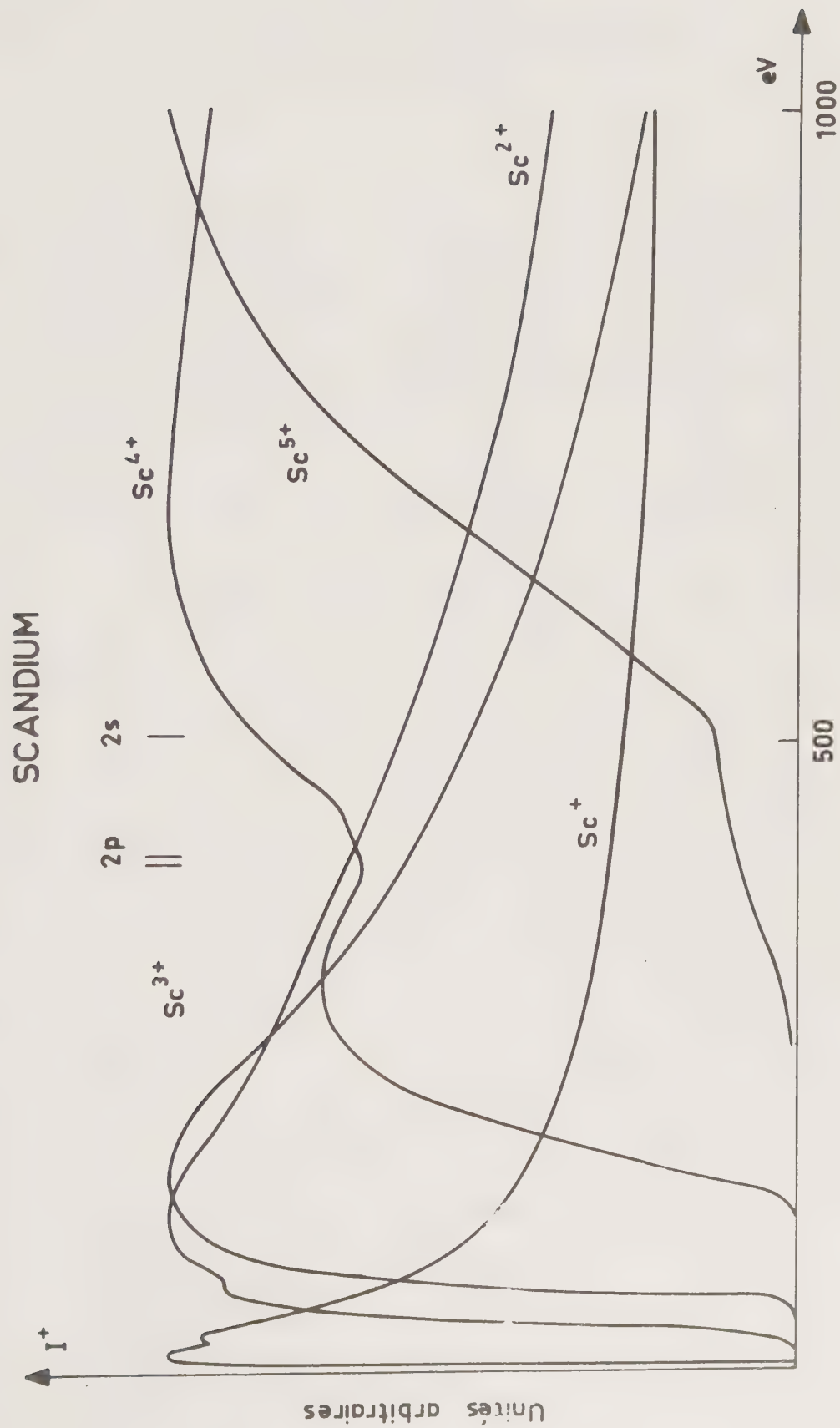


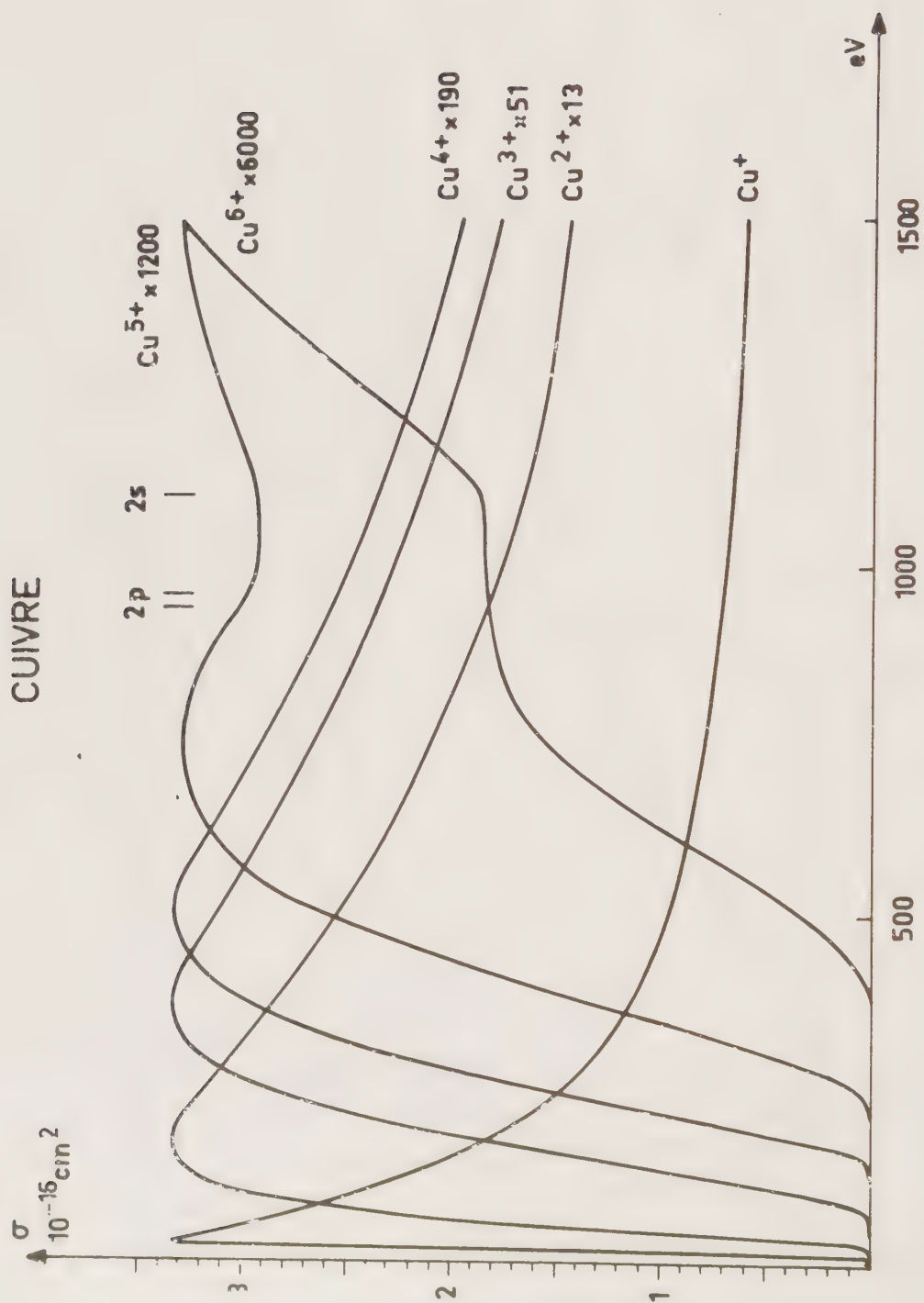
Valeurs ajustées à la valeur de Crawford, réf. 44.



GALLIUM







Valeurs ajustées à la valeur absolue de Crawford (cité dans réf. 49)

APPENDICE II

Estimation de quelques énergies d'ionisation multiple dans le cadmium

La méthode utilisée est la suivante : l'énergie d'une transition dans un atome de numéro atomique Z , ionisé en couche profonde Y , est voisine (légèrement surestimée) de l'énergie de la même transition dans l'atome de numéro atomique $Z+1$, ionisé en couche externe, dont toutes les couches sont occupées identiquement, la couche Y étant complète.

IONISATION TRIPLE $3d5s5s$. C'est l'énergie de la transition

$$3d^{10}4s^24p^64d^{10}5s^2 \rightarrow 3d^94s^24p^64d^{10}.$$

On a dans Cd I, (63)

$$E(3d^{10}...5s^2 \rightarrow 3d^9...5s^2) = 408 \text{ ou } 415 \text{ eV}$$

l'énergie de la transition menant à $3d^94s^24p^64d^{10}$ est voisine de celle de la transition suivante dans l'indium

$$\text{In II } E(3d^{10}...5s^2 \rightarrow 3d^{10}4s^24p^64d^{10}) = 46,9 \text{ eV}$$

L'énergie de l'ionisation triple

$$3d5s5s \text{ est donc } \begin{cases} 455 \\ 462 \end{cases} \text{ eV}$$

IONISATION TRIPLE $3d4d5s$. C'est l'énergie de la transition $3d^{10}...5s^2 \rightarrow 3d^94s^24p^64d^95s$. Cette valeur est celle calculée pour l'ionisation $3d5s5s$ augmentée de l'énergie de la transition

$$4d \rightarrow 5s$$

dans In IV

$$E(4p^6 4d^{10} \rightarrow 4p^6 4d^9 5s) = \begin{cases} 15,95 \\ 17,2 \end{cases} \text{ eV}$$

On obtient donc

$$E = \begin{cases} 471 \\ 479 \end{cases} \text{ eV}$$

IONISATION TRIPLE $3d4d4d$. On ne peut calculer cette énergie d'ionisation avec précision car l'énergie de la transition dans In IV

$$4p^6 4d^{10} \rightarrow 4p^6 4d^8 5s^2 \text{ n'est pas connue.}$$

IONISATION DOUBLE $3d4p$. C'est l'énergie de la transition état fondamental $\rightarrow 3d4s^2 4p^5 4d^{10} 5s^2$. On a dans

$$\begin{aligned} \text{Cd I } E(3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 \rightarrow \\ \rightarrow 3d^9 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2) = \begin{cases} 408 \\ 415 \end{cases} \text{ eV} \end{aligned}$$

L'énergie d'arrachement d'un électron $4p$ dans In II n'est pas connue et on fait donc l'approximation, moins bonne que les précédentes puisque les couches externes ne sont pas occupées identiquement, que cette énergie est voisine de E_{4p} dans

$$\text{In I} = \begin{cases} 82 \\ 90 \end{cases} \text{ eV}$$

On a donc

$$E_{3d4p} = \begin{cases} 490 \\ 505 \end{cases} \text{ eV}$$

IONISATION DOUBLE $3d4s$. On procède de la même façon que pour E_{3d4p} .

$$E_{3d4s} = E_{3d}(\text{Cd I}) + E_{4s}(\text{In I}) = \begin{cases} 534 \\ 541 \end{cases} \text{ eV}$$

APPENDICE III

Energies de liaison dans l'atome libre (d'après Réf.63) (*) eV

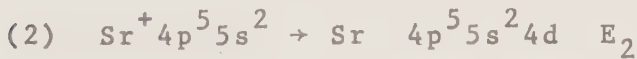
	1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	5s	5p	6s
Baryum	34442	5991	5626 5249	1293	1138 1063	797 782	254	193 181	94	31	18 16	5,21
Indium	27944	4242	3943 3735	830	707 669	455 447	126	90 82	21 20	10	5,79	
Cadmium	26715	4022	3732 3542	775	655 621	415 408	112	78 71	14 13	8,99		
Argent	25520	3812	3530 3357	724	608 577	379 373	101	69 63	11 10	7,58		
Yttrium	17041	2375	2158 2083	397	315 034	163 161	48	30 29	6,38	6,48		
Strontium	16103	2219	2010 1943	361	283 273	139 137	40	23 22		5,69		
Gallium	10371	1302	1146 1119	162	111 107	21 20	11	6,0				
Cuivre	6936	1103	958 938	127	82 80	11 10,4	7,726					
Manganèse	5544	775	656 645	89	55 53	9	7,434					
Scandium	4494	503	408 403	55	33	8	6,540					
Aluminium	4564	121	77	10,62	5,986							

(*) Les valeurs données par Krause (58) sont très voisines, ne différant de celles données ici que par 2 ou 3 eV.

APPENDICE IV

Evaluation de l'énergie de quelques états neutres préionisés
du strontium, du baryum, du scandium et de l'yttrium

La méthode d'évaluation utilisée est la suivante : nous cherchons à calculer l'énergie d'un état $\text{Sr } 4p^5 5s^2 4d$ par exemple. Nous considérons la production de cet état en 2 étapes.



E_1 est connu mais E_2 ne l'est pas. L'approximation consiste à considérer que l'écran produit par un électron $4p$ sur un électron $4d$ est voisin de 1 et à remplacer (2) par



qui est connue dans l'yttrium, atome de numéro atomique $Z+1$ par rapport au strontium. En fait l'écran est légèrement inférieur à 1 et la valeur E'_2 est un peu surestimée. On a donc finalement :

$$E = E_1 - E'_2 \quad \text{énergie par défaut de l'état considéré.}$$

Nous avons obtenu par cette méthode les résultats suivants (les valeurs de E_{np} sont celles que nous avons observées expérimentalement sauf pour l'yttrium pour lequel nous avons pris la valeur de Lotz (63)):

Elément	état	Energie eV
Strontium	... $4p^5 5s^2 6s$	22,9
	... $4p^5 5s^2 7s$	24,4
	... $4p^5 5s^2 4d$	19
	$4p^5 5s^2 5d$	24,2
Baryum	... $5p^5 6s^2 5d$	14,5
Scandium	... $3p^5 3d^2 4s^2$	23
Yttrium	... $4p^5 4d^2 4s^2$	21

